Photochemische Cyanierung von gesättigten Kohlenwasserstoffen und Äthern mit Chlorcyan

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der
Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Eberhard-Karls-Universität
zu Tübingen

vorgelegt von
HANS HUBER
aus Babenhausen (Bayern)

7262

Photochemische Cyanierung von gesättigten Kohlenwasserstoffen und Äthern mit Chlorcyan

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der
Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Eberhard-Karls-Universität
zu Tübingen

vorgelegt von
HANS HUBER
aus Babenhausen (Bayern)

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Juli 1962

Dekan: Professor Dr. Karl G. Grell
1. Berichterstatter: Professor Dr. Eugen Müller
2. Berichterstatter: Professor Dr. Dr. h. c. Walter Hückel

Fotodruck PRÄZIS · Tübingen

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung von

Herrn Professor Dr. E u g e n M ü l l e r

Direktor des Chemischen Instituts der Universität Tübingen, ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer möchte ich für sein stetes Interesse, sowie für die vielseitige Unterstützung und Förderung, die er mir bei der Ausführung dieser Arbeit zuteil werden liess, meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549608_0027

Inhaltsübersicht

Theoretischer Teil

	Seite
Problemstellung	1
A. Photocyanierung gesättigter Kohlenwasserstoffe mit Chlorcyan	3
I. Cyclohexan	3
a) ohne Zusatz von Radikalbildnern	3
b) mit Zusatz von Radikalbildnern	6
1. Theoretische Voraussetzungen	6
2. Carbonylgruppenhaltige Verbindungen	7
3. Einfluss von niedermolekularen Carbonsäuren bzw. deren Derivate	10
II. Photocyanierung homologer Cycloaliphaten	14
a) Theoretische Gesichtspunkte	14
b) Präparative Ausführung	15
1. Cyanierung des Fünf-, Sieben-, Acht- und Neunringes	15
2. Cyanierung von Cyclododecan	19
α) Allgemeines	19
β) Durchführung	19
III. Photocyanierung von n-Heptan	21
a) Theoretische Überlegungen	21
b) Durchführung und Versuch der gaschromatographischen Trennung des Isomerengemisches	21
IV. Zur Frage des Reaktionsmechanismus der Photocyanierung	23
a) Experimentelle Untersuchungen	23
1. Einfluss der Wellenlänge des eingestrahlten UV-Lichtes	23
2. Aktinometrische Abschätzung der Quantenausbeute	26
3. Kompetitive Cyanierung von Cyclohexan/Cyclooctan	26
α) Theoretische Voraussetzungen	26
β) Durchführung und Analyse der binären Nitrilgemische	27

Seite

γ) Ergebnisse 28
b) Theoretische Erörterungen 29
1. Ablauf der Photocyanierung ohne Zusatz von Radikalbildnern 29
2. Einfluss von Radikalbildnern 34
Photochemische Primärreaktion und Sekundärreaktion 34
α) bei Zusatz von carbonylgruppenhaltigen Verbindungen 34
β) bei Zusatz von niedermolekularen Carbonsäuren 35
3. Zur Frage der relativen Geschwindigkeit der einzelnen Reaktionsschritte bei der Photocyanierung homologer Cycloaliphaten ... 39
α) Zur Frage der relativen Reaktivität der C-H-Bindung homologer Cycloaliphaten bei Wasserstoffabstraktion durch Chloratome.. 39
β) Reaktivität homologer Cycloalkane (C_5-C_{12}) gegenüber Chlorcyan 42
4. Die Bedeutung der Ringspannung für die Reaktivität der Cycloalkane bei der Photocyanierung 46
5. Zusammenfassendes Reaktionsschema der Photocyanierung gesattigter Kohlenwasserstoffe .. 55
B. Photochemische Cyanierung von gesättigten Äthern 56
I. Allgemeine Gesichtspunkte 56
II. Allgemeine Arbeitsmethodik 57
a) Durchführung und Aufarbeitung 57
b) Bestimmung der Ausbeute bezogen auf das umgesetzte Chlorcyan 58
III. Photocyanierung offenkettiger Äther bei Gegenwart eines chlorwasserstoffbindenden Mittels 6o
a) Diäthyläther 6o
b) 1,2-Dimethoxy-äthan 6o
c) Diskussion der Ergebnisse 61

Seite

IV. Photocyanierung cyclischer Äther bei Gegenwart eines chlorwasserstoffbindenden Mittels..... 62
a) Allgemeines 62
b) 1,4-Dioxan 63
c) Tetrahydrofuran 64
d) Tetrahydropyran 65
e) Zusammenfassung der Versuchsergebnisse und Diskussion 66
V. Zur Frage des Reaktionsmechanismus 67
C. Zusammenfassung 69

E x p e r i m e n t e l l e r T e i l

A. Photocyanierung gesättigter Kohlenwasserstoffe 71
I. Über das Arbeiten mit Chlorcyan 71
II. Allgemeines zur Photocyanierung gesättigter Kohlenwasserstoffe in flüssiger Phase 72
a) Apparatives 72
b) Methodisches 73
c) Stoffbilanz 74
III. Einwirkung von Chlorcyan auf Cyclohexan 75
a) ohne Zusatz 75
b) mit Zusatz von Radikalbildnern 77
1. Acetylchlorid 77
α) Abhängigkeit der Ausbeute an Cyclohexylcyanid vom Molverh.Cyclohexan/Chlorcyan. 77
β) Ausbeute an Cyclohexylcyanid mit und ohne Zusatz in Abhängigkeit von der Belichtungsdauer 78
2. Aceton 79
3. Carbonsäuren und deren Derivate 79
α) Abhängigkeit der Ausbeute an Cyclohexylcyanid vom Zusatz an Ameisensäure und von der Belichtungszeit 79
β) Zusatz von Essigsäure bzw. deren Anhydrid 81

Seite

γ) Zusatz von Propionsäure 82
δ) Zusatz von Ameisensäurederivaten 83
IV. Photocyanierung von homologen Cycloaliphaten ... 83
a) Cyclopentan 83
b) Cycloheptan 85
c) Cyclooctan 86
d) Cyclononan 89
e) Cyclododecan 9o
V. Photocyanierung von n-Heptan 92
a) ohne Zusatz 92
b) mit Zusatz 92
VI. Untersuchungen zur Frage des Reaktionsmechanismus 93
a) Einwirkung von Chlorcyan auf Cyclohexan unter Einstrahlung von UV-Licht verschiedener Wellenlänge 93
1. Apparatives und Lichtquellen 93
2. Durchführung 95
b) Photocyanierung von Cyclohexan mit chlorfreiem Chlorcyan 97
c) Photocyanierung von Cyclohexan unter Zusatz von Chlor 98
d) Aktinometrische Abschätzung der Quantenausbeute 99
e) Kompetitive Photocyanierung von Cyclohexan/Cyclooctan 1oo
1. Gaschromatographische Analyse der Nitrilgemische 1oo
2. Fehlerrechnung 1o1
3. Photocyanierung der Kohlenwasserstoffgemische 1o2
B. Photocyanierung gesättigter aliphatischer und cyclischer Äther 1o4
I. Apparatives 1o4
II. Bestimmung des Chlorcyan-Gehaltes der Reaktionslösung und des entwickelten Chlorwasserstoffs... 1o4

Seite

III. Gaschromatographische Untersuchung der Isomerengemische 1o5
IV. Durchführung der Photocyanierung 1o5
1. Tetrahydrofuran 1o5
2. 1,4-Dioxan 1o7
3. Tetrahydropyran 1o8
4. Diäthyläther 11o
5. 1,2-Dimethoxy-äthan 111

C. Allgemeine Hinweise 112

Literaturverzeichnis 113

Problemstellung:

Es ist bekannt, dass man durch Anwendung geeigneter Reaktionsbedingungen eine radikalische Substitution von Wasserstoff in gesättigten Kohlenwasserstoffen durch andere funktionelle Gruppen erreichen kann.

Ein Reaktionstyp, der in den letzten Jahren besonderes Interesse gefunden hat, ist die Umsetzung von Paraffinkohlenwasserstoffen mit Verbindungen des Typus X-Cl nach folgender Bruttogleichung

$$RH + X\text{-}Cl \xrightarrow{h\nu} R\text{-}X + HCl$$

R = gesättigter Kohlenwasserstoffrest
X = z.B. SCN

unter gleichzeitiger Bestrahlung mit Licht geeigneter Wellenlänge. Bei allen derartigen Reaktionen besteht die Funktion des Lichtes darin, dass durch Homolyse der X-Cl-Bindung primär Chloratome erzeugt werden, die ihrerseits die zu weiteren Umsetzungen geeigneten freien Kohlenstoffradikale erzeugen können. Verwandt mit obiger Reaktionsart ist auch die photochemische Umsetzung von gesättigten Kohlenwasserstoffen mit freiem Chlor und einem geeigneten Radikalfänger wie z.B. Stickstoffmonoxyd [1], Schwefeldioxyd [2] und Schwefelkohlenstoff.[3]
Der bei Vorliegen einer Kettenreaktion erfolgende Angriff eines geeigneten in situ erzeugten kurzlebigen Kohlenstoffradikals auf eine Interhalogenverbindung oder eine Halogen-Pseudohalogenverbindung kann grundsätzlich in zwei verschiedenen Richtungen verlaufen gemäss folgendem Schema:

$$R\cdot + X\text{-}Cl \begin{cases} \rightarrow R\text{-}X + Cl\cdot \\ \rightarrow R\text{-}Cl + X\cdot \end{cases}$$

Auffallend ist, dass bei den wenigen bekannten Reaktionen dieser Art stets eine Paarung des Kohlenstoffradikals mit dem elektropositiveren Partner eintritt.

Die von J.L.Speier [4] 1951 beschriebene photochemische Umsetzung von Bromchlorid mit Alkylaromaten und Aliphaten verläuft entgegen der thermodynamischen Erwartung unter Bildung von Bromiden nach der Gleichung:

$$R\bullet + Br\text{-}Cl \longrightarrow R\text{-}Br + Cl\bullet$$

Dies ist insofern überraschend, als bei einem Verlauf unter Bildung des Alkylchlorids eine exotherme Reaktion vorliegen würde, die 14 kcal mehr liefert. Der Reaktionsverlauf ist jedoch mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, als man mit der Existenz eines vorgelagerten Gleichgewichtes rechnen muss gemäss:

$$Br_2 + Cl_2 \rightleftharpoons BrCl$$

Neuere Untersuchungen (1961) von R.G.R. Bacon und Mitarbeiter [5] haben nun gezeigt, dass durch photochemische Umsetzung von Alkylaromaten mit Lösungen von monomerem Chlorrhodan in organischen Medien, wo ein Gleichgewicht im vorstehenden Sinne nicht vorliegt, Rhodanverbindungen erhalten werden, also auch hier in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Speier das Kohlenstoffradikal sich mit dem elektropositiven Rest verbindet.
Unter diesem Gesichtspunkt wie auch unter Fortsetzung der photochemischen Arbeiten von Eugen Müller und Mitarbeiter [6] scheint es reizvoll, das Pseudohalogen Chlorcyan, welches in analoger Weise wie die vorgenannten Verbindungen polarisiert ist, einer photochemischen Umsetzung mit gesättigten Kohlenwasserstoffen zu unterziehen und die Existenz einer Radikalotropie im Sinne folgender Gleichung aufzuzeigen:

$$R\bullet + Cl\text{-}CN \longrightarrow R\text{-}CN + Cl\bullet$$

Während die unterschiedliche Reaktivität ringhomologer Verbindungen bei Reaktionen mit ionischem Mechanismus recht gut untersucht ist, fehlen derartige Untersuchungen bei Reaktionen mit radikalischem Mechanismus. In neuerer Zeit haben G.A.Russell [7] sowie Eugen Müller und Mitarbeiter [8] das Problem der Reaktivität von homologen Cyclo-

aliphaten gegenüber Chloratomen, die photochemisch erzeugt werden, in Konkurrenzreaktionen untersucht und sind dabei zu etwas unterschiedlichen quantitativen Ergebnissen gelangt.
Es liegt daher nahe, auch von der Seite der photochemischen Cyanierung zur Frage der Reaktivität homologer Cycloaliphaten einen Beitrag zu leisten. Schliesslich soll die Cyanierung am Beispiel eines aliphatischen Kohlenwasserstoffes die Verhältnisse hinsichtlich der verschiedenen Substituierbarkeit von primären und sekundären Wasserstoffatomen zeigen. In Analogie hierzu werden entsprechende Untersuchungen an einigen aliphatischen Äthern durchgeführt.

A. Photocyanierung gesättigter Kohlenwasserstoffe mit Chlorcyan.

I. Cyanierung von Cyclohexan

a) ohne Zusatz von Radikalbildnern

Als erstes Beispiel wird die Photocyanierung von Cyclohexan gewählt, da hierbei keine strukturisomeren Substitutionsprodukte auftreten können.
Es lag nahe, in Anlehnung an die Arbeitsweise bei der Chlorierung[8a)], wonach der flüssige Kohlenwasserstoff mit Chlor unter gleichzeitiger Einwirkung von UV-Licht begast wird, vorzugehen. Dabei stellte sich jedoch heraus, dass man Cyclohexan durch kontinuierliche Begasung mit dosierten Mengen Chlorcyan unter geeigneten Lichtbedingungen nicht zur Reaktion bringen kann, da sich noch nicht mal analytisch nachweisbare Mengen an Cyclohexylcyanid bilden. Es war also praktisch aussichtslos, unter den genannten Bedingungen eine für präparative Zwecke ausreichende homolytische Aufspaltung von Chlorcyan zu erzielen,

in dem Sinne, wie sie beim Chlor erreicht werden kann. Schliesslich zeigte sich dann im Laufe langwieriger Untersuchungen, dass man die Reaktion vorteilhafterweise dergestalt durchführt, indem man ein flüssiges Gemisch von Kohlenwasserstoff und Chlorcyan in etwa äquimolarem Verhältnis bei einer Temperatur von 10 - 20° der Belichtung mit kurzwelligem UV-Licht aussetzt. Dem "Arbeiten in flüssigem Chlorcyan" kommt dabei der Umstand zugute, dass praktisch jeder flüssige, gesättigte Kohlenwasserstoff mit Chlorcyan eine lückenlose Mischbarkeit zeigt.

Belichtet man ein flüssiges Gemisch von 1 Mol Cyclohexan und 1 Mol Chlorcyan bei Zimmertemperatur mit UV-Licht einer Quecksilberhochdrucklampe vom Typ S 81 der Quarzlampengesellschaft mbH Hanau in einer geeigneten Apparatur (siehe hierzu experimenteller Teil) so verfärbt sich das Reaktionsgemisch allmählich von farblos nach gelb, begleitet von gleichzeitiger Bildung von Trübungsprodukten unbekannter Zusammensetzung und heftiger Entwicklung von Chlorwasserstoff. Die Menge des entweichenden Chlorwasserstoffs nimmt dann nach etwa 1 Stunde Belichtungsdauer stark ab. Nach Ablassen der Reaktionslösung kann man in allen Fällen an der dem Brennzentrum gegenüberliegenden Kühlerwand (Quarzglas) einen braunen Belag beobachten. Durch destillative Aufarbeitung erhält man Cyclohexylcyanid in einer Ausbeute von 10,3 g = 9,4 % der Theorie bezogen auf das eingesetzte Chlorcyan vom Siedepunkt 67° / 12 Torr. Das Cyclohexylcyanid identifiziert man durch Analyse, Molekulargewicht, IR-Spektrum und Überführung in das Carbonsäureamid. Eine Bestimmung der Ausbeute bezogen auf das umgesetzte Chlorcyan ergibt sich aus der Differenz an eingesetztem und zurückerhaltenem Chlorcyan zu 96 % der Theorie.

Variiert man nun das Molverhältnis der eingesetzten Reaktionskomponenten Cyclohexan und Chlorcyan in dem in Abbildung 1 angegebenen Bereich unter Konstanthaltung

der übrigen Versuchsparameter, so kann man aus dem Kurvenverlauf das zur Erzielung optimaler Ausbeuten an Cyclohexylcyanid zugehörige Verhältnis der Reaktionspartner ersehen. Danach erzielt man optimale Ausbeuten bei einem Molverhältnis Cyclohexan:Chlorcyan zwischen 1:1 und 1:2.

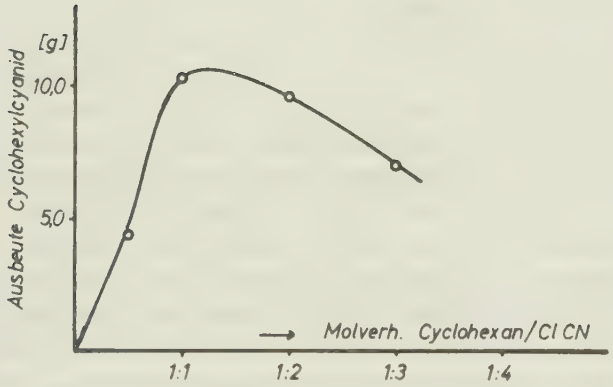


Abbildung 1.

Abhängigkeit der Ausbeute an Cyclohexylcyanid vom Molverhältnis der Reaktionspartner.

b) Photocyanierung von Cyclohexan mit Zusatz von Radikalbildnern

1. Theoretische Voraussetzungen

Es sind viele Kettenreaktionen bekannt, speziell in flüssiger Phase, die bei recht niedriger Temperatur (z.B. Autoxydation von Aldehyden) auf Kosten verschiedener Beimengungen oder während der Reaktion primär sich bildender Peroxyde verlaufen. Die Kettenlänge, definiert durch

$$1 = \frac{W_{Kette}}{J_o}$$

(1= Kettenlänge der Reaktion, W_{Kette} = Reaktionsgeschwindigkeit, J_o = Geschwindigkeit der Initiatorreaktion) erreicht bei diesen Reaktionen zehntausende Glieder auf jedes primär gebildete Radikal (das aus der Beimengung entstanden ist). Dies führt zu einer relativ schnellen Reaktion bei sehr geringer Bildungsgeschwindigkeit der initiierend wirkenden freien Radikale, d.h. bei sehr geringem Zusatz von Katalysatoren.

Die Faktoren, welche auf die Geschwindigkeit einer Kettenreaktion von Einfluss sind, enthält folgende reaktionskinetische Gleichung [9]

$$W_{Kette} = J_o \frac{10^{-10} \; e^{-\frac{E_1}{RT}} [ClCN]}{\sqrt{J_o \, k_3}}$$

J_o = Anzahl der absorbierten Lichtquanten
E_1 = Aktivierungsenergie des am schwersten verlaufenden Schrittes der Kettenreaktion
$[ClCN]$ = Konzentration an Chlorcyan
k_3 = Geschwindigkeitskonstante der Rekombination

Bei einer photochemisch initiierten Kettenreaktion ist J_o durch die Anzahl der absorbierten Lichtquanten definiert und temperaturunabhängig. In den Ausdruck für die Reaktionsgeschwindigkeit geht also auch die Geschwindigkeit der Initiierung von Radikalen ein. Durch die erwähnten Zusätze kann also ein vorher chemisch nicht wirksam gewesener, aber eingestrahlter Spektralbereich der verwendeten Strahlungsquelle vom Reaktionsgut absorbiert werden, womit eine Erhöhung von J_o verbunden ist und folglich auch die Bruttogeschwindigkeit der Kettenreaktion erhöht wird. Hingegen verkürzt sich durch eine solche Massnahme die Kette, denn je grösser die Initiierungsgeschwindigkeit, desto grösser ist die Konzentration an freien Radikalen und damit die Rekombinationsgeschwindigkeit.

2. Photocyanierung von Cyclohexan mit Zusatz von carbonylgruppenhaltigen Verbindungen

Auf der Suche nach geeigneten Radikalquellen zur Erzielung einer Ausbeuteerhöhung an Nitril bezogen auf die eingestrahlte Lichtenergie, boten sich insbesondere Carbonylverbindungen an, deren Wirksamkeit bei verschiedenen als Kettenreaktion ablaufenden Additionsreaktionen an Olefine unter gleichzeitiger Bestrahlung mit UV-Licht in der Literatur beschrieben ist.
Als Modellsubstanz zur photochemischen Cyanierung unter Verwendung von Acetylchlorid als Zusatz eignet sich zunächst das Cyclohexan am besten.
Zur Bestrahlung verwendet man für alle Versuche eine Quecksilberhochdruckdampflampe vom Typ S 81 der Quarzlampengesellschaft mbH Hanau. Die Aufarbeitung der fertig belichteten Ansätze wird destillativ vorgenommen, das erhaltene Reaktionsprodukt kontrolliert man bei Reihenversuchen durch Bestimmung seiner physikalischen Eigenschaften, wie Brechungsindex und Siedepunkt.

Im voranstehenden Abschnitt A.I.a) ist bereits beschrieben, dass man ohne Zusatz die besten Ausbeuten an Cyclohexylcyanid bei einem Molverhältnis von 1:1 bis 1:2 der Reaktionspartner erhält. Führt man Umsetzungen bei diesem Molverhältnis durch unter Zusatz variierender Mengen an frisch destilliertem Acetylchlorid pro 1 Mol der Reaktionspartner, so beobachtet man eine dem Acetylchloridzusatz entsprechende Steigerung der Ausbeute an Cyclohexylcyanid bezogen auf die eingestrahlte Lichtenergie. Überschreitet man einen Zusatz von 0,05 Mol an Acetylchlorid, so entstehen Nebenprodukte nicht bekannter Zusammensetzung. Damit verbunden ist ein Abfall der Ausbeute bezogen auf das umgesetzte Chlorcyan und die eingestrahlte Lichtenergie.
Variiert man das Molverhältnis der eingesetzten Reaktionskomponenten Cyclohexan und Chlorcyan, so erhält man den in Abbildung 2 wiedergegebenen Ausbeuteverlauf.

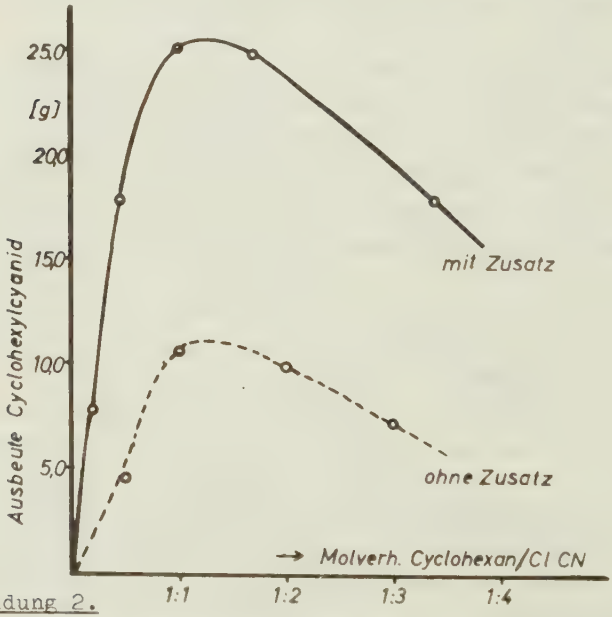


Abbildung 2.
Abhängigkeit der Ausbeute an Cyclohexylcyanid vom Molverhältnis der Reaktionspartner ohne und mit Zusatz von 0,05 Mol Acetylchlorid

Beim Vergleich mit dem Kurvenverlauf ohne Zusatz erkennt man, dass die Verwendung von Acetylchlorid keine Verschiebung des zur Erzielung optimaler Ausbeuten erforderlichen Molverhältnisses der Reaktionspartner hervorruft.
Zur Ermittlung der Zeit-Ausbeute-Kurve, aus der man den Verlauf der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit ersehen kann, belichtet man molare Gemische von Cyclohexan und Chlorcyan ohne und mit Zusatz von 0,05 Mol Acetylchlorid verschieden lang. Dabei erzielt man die in der folgenden Abbildung 3 wiedergegebenen und vergleichbaren Ausbeuten an Cyclohexylcyanid in Abhängigkeit von der Belichtungszeit.

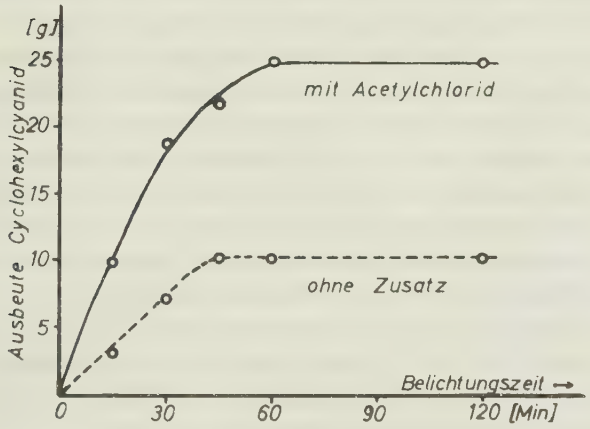


Abbildung 3.
Bruttogeschwindigkeit der Photocyanierung von Cyclohexan mit und ohne Zusatz von Acetylchlorid.

Man kann daraus ersehen, dass die Cyanierungsreaktion mit Zusatz eine erheblich gesteigerte Reaktionsgeschwindigkeit aufweist. Da ein Lampenbelag, welcher den Durchtritt des photochemisch wirksamen Lichtes verhindern könnte, nach kurzen Belichtungszeiten eindeutig entfällt, kann man die

geschwindigkeitssteigernde Wirkung des Zusatzes nicht auf einen den Lampenbelag entfernenden Lösungseffekt zurückführen.
Die Beobachtung, dass sowohl mit als auch ohne Zusatz nach einer bestimmten Belichtungsdauer keine weitere Umsetzung mehr eintritt entsprechend dem waagrechten Kurvenverlauf in Abbildung 3, erkärt sich dadurch, dass das entstehende Reaktionsprodukt mit zunehmender Konzentration das photochemisch wirksame Licht wegabsorbiert. Eine Messung des UV-Absorptionsspektrums von Cyclohexylcyanid in Cyclohexan ($3{,}3 \cdot 10^{-2}$ molar) ergibt eine kontinuierliche Absorption mit einer langwelligen Grenze bei 250 nm und einem Absorptionsmaximum bei 208 nm. Ausserdem können andere nicht bekannte Effekte hierbei noch eine Rolle spielen.
Ausser Acetylchlorid kann auch Aceton mit Erfolg als Radikalbildner eingesetzt werden. So erhält man durch Umsetzung eines flüssigen Gemisches von 1 Mol Cyclohexan und 1 Mol Chlorcyan unter Zusatz von 0,05 Mol Aceton nach einstündiger Belichtung eine Ausbeute von 21,0 g Cyclohexylcyanid im Vergleich zu 10,3 g ohne Zusatz.
Die Ausbeute bezogen auf das umgesetzte Chlorcyan liegt auch hier mit einem Wert von 93 % der Theorie sehr hoch.
Bringt man molare Gemische von Cyclohexan und Chlorcyan zur Reaktion, so erhält man bei Zusatz von 0,05 Mol an Aceton oder Acetylchlorid Nitril-Ausbeuten von etwa 93 % der Theorie bezogen auf das umgesetzte Chlorcyan.
Eine theoretische Begründung über die Wirksamkeit der behandelten Zusätze findet man in Abschnitt A.IV.b) 2.α).

3. Einfluss von niedermolekularen Carbonsäuren bzw. deren Derivate auf die Photocyanierung.

Belichtet man ein flüssiges Gemisch von 1 Mol Chlorcyan und 84 g Cyclohexan unter Zusatz von 100 Millimol wasserfreier Ameisensäure in einer Belichtungsapparatur wie sie im experimentellen Teil beschrieben ist bei einer Reaktionstem-

peratur von 10 - 20° mit einem Quecksilberhochdruckbrenner vom Typ S 81 so beobachtet man am Gasauslass des Reaktionsgefässes zunächst eine starke Chlorwasserstoffentwicklung und etwa gleichzeitig eine starke Trübung der Reaktionsflüssigkeit mit farblosen Kristallen, deren Menge im Verlauf der Reaktion zunimmt und die sich allmählich im unteren Teil des Reaktionsgefässes ansammeln. Des weiteren tritt eine leichte Gelbfärbung des Gemisches mit zunehmender Belichtungszeit ein. Nach der gewünschten Belichtungszeit wird die UV-Lampe abgeschaltet, wonach man noch mehrere Stunden ein lebhaftes Gasen des Ansatzes beobachten kann. Das hierbei entweichende Gasgemisch besteht aus Chlorwasserstoff und Kohlendioxyd. Das nicht zur Umsetzung gelangte Chlorcyan wird abdestilliert und in einer Kühlfalle kondensiert. Das farblose Produkt wird abfiltriert, es sublimiert bei 350 ° im offenen Rohr. Beim Erhitzen mit Alkalilauge tritt deutlich Ammoniakentwicklung ein. Elementaranalyse und sonstige Eigenschaften zeigen das Vorliegen von Ammoniumchlorid. Dann schüttelt man mit 2n Natronlauge, um den restlichen Chlorwasserstoff und Ameisensäure zu entfernen. Das gebildete Cyclohexylcyanid erhält man durch Destillation im Vakuum mit einer Ausbeute von 20,4 g = 18,7 % der Theorie bezogen auf das eingesetzte Chlorcyan. Aus der Differenz an eingesetztem und zurückerhaltenem Chlorcyan berechnet sich die Ausbeute an Cyclohexylcyanid zu 76 % der Theorie bezogen auf das umgesetzte Chlorcyan.

Analog ist der Reaktionsverlauf bei Zugabe homologer Carbonsäuren wie z.B. Essigsäure und Propionsäure. Während Essigsäureanhydrid eine Ausbeutesteigerung unter Ammoniumchloridbildung ergibt, findet man im Falle der Zugabe von Ameisensäurederivaten nur geringfügige Ausbeutesteigerungen ohne die Bildung von Ammoniumchlorid.

Der Einfluss variierender Mengen an Ameisensäure auf die Nitrilausbeute bei einer festgelegten Belichtungszeit von 2 Stunden ist in Abbildung 4 wiedergegeben. Man entnimmt aus dem zunächst anfänglich steilen Kurvenverlauf, dass die

zusätzlich erzielte Nitrilausbeute dem Ameisensäurezusatz proportional ist und schliesslich in einen konstanten Grenzwert übergeht. Eine Weiterverfolgung des Kurvenverlaufes ist wegen der begrenzten Löslichkeit der Ameisensäure in dem Reaktionsgemisch nicht möglich.

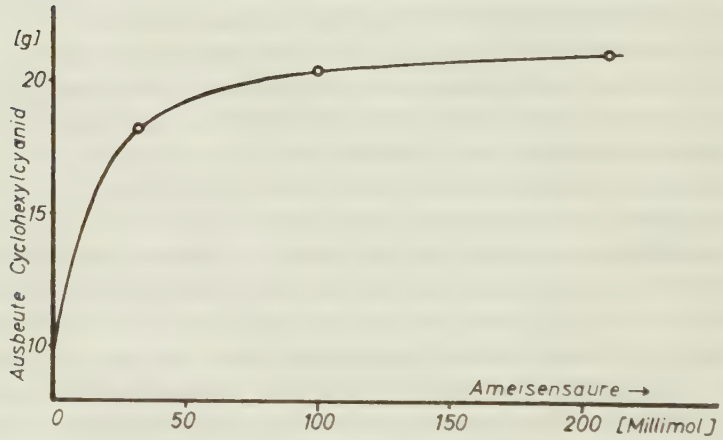


Abbildung 4.

Einfluss steigender Ameisensäure-Zusätze auf die Ausbeute an Cyclohexylcyanid.

Es ist daher empfehlenswert zur Erzielung optimaler Ausbeuten im rechts gelegenen flachen Kurventeil zu arbeiten.

Ermittelt man nun mit einem Zusatz von 100 Millimol Ameisensäure zu einem molaren Gemisch der Reaktionskomponenten

Cyclohexan und Chlorcyan die Ausbeute an Cyclohexylcyanid in Abhängigkeit von der Belichtungszeit so erhält man die in Abbildung 5 wiedergegebene Zeit-Ausbeute-Kurve.

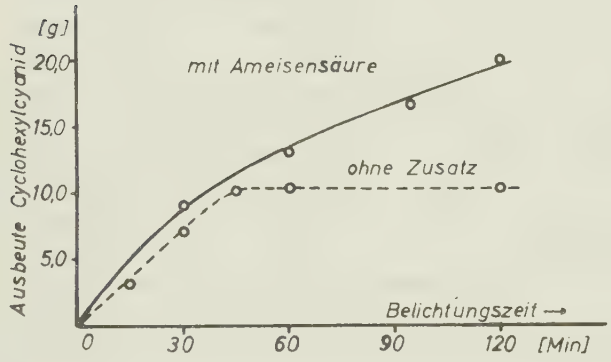


Abbildung 5.

Abhängigkeit der Ausbeute an Cyclohexylcyanid von der Belichtungsdauer bei Zusatz von Ameisensäure.

Aus Abbildung 5 lässt sich entnehmen, dass durch den Zusatz von Ameisensäure eine schwache, aber deutliche Steigerung der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit der Umsetzung von Cyclohexan mit Chlorcyan gegenüber Versuchen ohne Zusatz erzielt wird. Wenngleich die Reaktion in dem untersuchten Bereich der Belichtungsdauer nicht vollständig zum Stillstand kommt, wie es im voranstehenden Abschnitt beim Acetylchlorid gefunden wird, so lässt der Kurvenverlauf doch eine zunehmende Abflachung erkennen.

Die folgende Tabelle 1 enthält die für die verschiedenen Carbonsäuren bzw. deren Derivate erzielten Ausbeuten an Cyclohexylcyanid.

Tabelle 1.

Einfluss verschiedener Carbonsäuren bzw. deren Derivate auf die erzielte Ausbeute an Cyclohexylcyanid (Belichtungsdauer 2 Stunden).

Art des Zusatzes	Ausbeute Cyclohexylcyanid g	Ammoniumchlorid g
Ameisensäure	20,4	2,5
Essigsäure	20,2	2,5
Propionsäure	15,2	2,4
Ameisensäuremethylester	12,2	-
Chlorameisensäure äthylester	12,5	-
Essigsäureanhydrid	20,9	2,5

Zur theoretischen Deutung der Versuchsergebnisse siehe Abschnitt A.IV.b)β).

II. Photocyanierung homologer Cycloaliphaten.

a) Theoretische Gesichtspunkte.

Es liegt ein relativ umfangreiches Tatsachenmaterial über Gleichgewichte und Geschwindigkeiten von Reaktionen ringhomologer Verbindungen vor, bei denen die Bindigkeit eines Ringkohlenstoffatoms im Ausgangspunkt und Endprodukt oder im Übergangszustand verschieden ist [10]. In den meisten Fällen handelt es sich dabei aber um Reaktionen bei welchen Carbeniumionen, Carbanionen und Carbene als instabile Zwischenprodukte auftreten. Alle diese Umsetzungen sind charakterisiert, dass sie bei mittlerer Ringgrösse ein Extremum aufweisen. Offenbar sind die unter Ausbildung eines Ringgliedes mit niedrigerer Bindigkeit verlaufenden Reaktionen bei mittleren Ringen energetisch bevorzugt, weil

dabei eine Verminderung der dem Ringsystem innewohnenden Spannung auftritt. Für das Gebiet radikalischer Mechanismen sind diese Zusammenhänge jedoch noch wenig untersucht.

b) Präparative Ausführung

Cyanierung des Fünf- Sieben- Acht- und Neunrings.

Die bei der Photocyanierung von Cyclohexan gewonnenen Erfahrungen für eine optimale Durchführung der Reaktion werden für die Untersuchungen der im folgenden abgehandelten Kohlenwasserstoffe übernommen.
Zur Gewinnung von vergleichbaren Reaktivitätswerten der zu den betreffenden Cycloalkanen gehörenden Methylengruppen gegenüber Chlorcyan bringt man jeweils 84 g des zu untersuchenden Kohlenwasserstoffs mit 61 g Chlorcyan zur Umsetzung. Dadurch werden die statistischen Faktoren, die die unterschiedliche Zahl der CH-Bindungen in den verschiedenen Cycloaliphaten berücksichtigen, eliminiert, und das Volumen der Reaktionslösung ist für alle Versuche praktisch konstant.
Zur Erzielung einer ausreichend grossen und konstanten Initiatorkonzentration ist es sinnvoll, als Radikalbildner eine genau dosierte Menge an Acetylchlorid zuzugeben.
Die Belichtung der einzelnen Reaktionsansätze erfolgt mit einer Quecksilberhochdruckdampflampe vom Typ S 81 der Firma Quarzlampengesellschaft mbH Hanau und die Reaktionstemperatur wird innerhalb enger Grenzen konstant gehalten.
Zur guten Durchmischung des flüssigen Reaktionsgemisches, besonders im Brennzentrum der Lampe, wird mit einem Stickstoffstrom gespült. Als Belichtungsdauer wählt man eine Stunde, da eine längere Einwirkung von UV-Licht in den vorliegenden Fällen zu keiner Weiterreaktion führt.
Nach erfolgter Bestrahlung destilliert man den durch die Reaktion entstandenen Chlorwasserstoff und nicht umgesetztes

Chlorcyan ab. Zur Entfernung von noch restlichem gelöstem Chlorwasserstoff und Acetylchlorid schüttelt man mit 2n Natronlauge mehrmals aus. Eine Verseifung sekundärer Nitrile findet unter diesen Bedingungen nicht statt [11]. Den überschüssigen Kohlenwasserstoff entfernt man entweder bei Normaldruck oder wenn erforderlich bei schwach erniedrigtem Druck. hierauf wird dann der Rückstand, bestehend aus fast reinem Cycloalkylcyanid, im Vakuum aus einer Apparatur entsprechender Grösse zwecks Vermeidung von grösseren Verlusten abdestilliert.

Die so erhaltenen Ausbeuten an Cycloalkylcyanid, die man auf das eingesetzte Chlorcyan berechnet, stellen ein Mass das für die relative Bruttoreaktionsgeschwindigkeit der Umsetzung von homologen Cycloaliphaten mit Chlorcyan. Voraussetzung für die Gültigkeit dieser Aussage ist, dass die Photocyanierung irreversibel und einsinnig verläuft.

Das Cyclohexan, mit seiner besonders grossen Cyanierungstendenz, ist bereits im Abschnitt I.a) und b) eingehend beschrieben.

Als Vertreter der kleineren Ringe wählt man das Cyclopentan. Das zur Verfügung stehende Cyclopentan (n_D^{20}: 1,4066) enthält nach mehrtägigem Kochen über Natriumdraht weniger als 1 % Verunreinigungen bei der gaschromatographischen Prüfung in einer Silikonkolonne. Durch Vakuumdestillation erhält man daraus nach erfolgter Umsetzung mit Chlorcyan und Aufarbeitung Cyclopentylcyanid als wasserklare, unangenehm riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 51 - 52° / 10 Torr in einer Ausbeute von 8,9 g = 9,3 % der Theorie bezogen auf das eingesetzte Chlorcyan. Die durch Bestimmung der Menge an nicht umgesetztem Chlorcyan erhaltene Ausbeute von 91 % bezogen auf das umgesetzte Chlorcyan zeigt, dass Nebenreaktionen praktisch ausgeschaltet sind.

Die genaue Identifizierung des durch mehrmaliges Destillieren gereinigten Reaktionsproduktes erfolgt durch Elementaranalyse, Molgewichtsbestimmung und Messung des IR-Spektrums, das die charakteristische Nitrilbande bei 4,5 zeigt. Eine Verseifung

des Produktes mit alkalischem Wasserstoffperoxyd ergibt nach dem Umkristallisieren aus Wasser Cyclopentancarbonsäureamid vom Schmelzpunkt 176 - 177°.
Gemäss der Klassifizierung von H.C.Brown [12] rechnet man den 5, 6 und 7-gliedrigen Ring zu den gewöhnlichen Ringen. Dass diese Einteilung für den vorliegenden Fall nur eine rein formale Bedeutung besitzt, zeigt auch das überraschende Ergebnis der Photocyanierung von Cycloheptan.
Belichtet man nämlich ein flüssiges Gemisch von Cycloheptan, (n_D^{20} : 1,4453) Chlorcyan und Acetylchlorid, so beobachtet man eine nur ganz schwache Chlorwasserstoffentwicklung. Nach der angegebenen Aufarbeitungsmethode erhält man das nach bitteren Mandeln riechende Cycloheptylcyanid vom Kp: 85-86° / 10 Torr und n_D^{20} : 1,4655 in einer Ausbeute von 3 g = 2,4 % der Theorie bezogen auf das eingesetzte Chlorcyan. Trotz mehrfacher und unterschiedlicher Reinigung des Cycloheptans wie beispielsweise mehrtägiges Kochen mit Natriumdraht sowie Behandlung mit basischem Aluminiumoxyd und Silicagel ist die obige Ausbeute vollkommen reproduzierbar. Zur Identifizierung des Cycloheptylcyanids dient wieder die Verseifung zum Cycloheptancarbonsäureamid mit Wasserstoffperoxyd; das Produkt zeigt nach Umkristallisieren aus einem Gemisch Äthanol/Wasser einen Schmelzpunkt von 192 - 193°. Analyse, Molgewicht und IR-Spektrum stimmen ebenfalls mit den für Cycloheptylcyanid zu erwartenden Werten überein. Die gaschromatographische Untersuchung an einer Silikonkolonne zeigt eine Reinheit des erhaltenen Produktes von über 99 %.
Die Möglichkeit der direkten Einführung einer Cyangruppe in einen gesättigten Kohlenwasserstoff ist auch im Bereich der mittleren Ringe trotz ihrer Sondereigenschaften zu erwarten. In Anlehnung an die vorhergehenden Versuche wird daher ein Gemisch von 84 g Cyclooctan (n_D^{20} : 1,4585) und 61 g = 1 Mol Chlorcyan bei Gegenwart von 3,9 g = 0,05 Mol Acetylchlorid eine Stunde belichtet. Man erhält so Cyclooctylcyanid in einer Ausbeute von 6,9 g = 5 % der Theorie bezogen auf das eingesetzte Chlorcyan. Das Cyclooctylcyanid vom Siedepunkt

105° / 10 Torr, n_D^{20} : 1,4739 und kohlenwasserstoffähnlichem Geruch wird durch Analyse, Molekulargewicht und Überführung in das Cyclooctancarbonsäureamid mit Wasserstoffperoxyd sichergestellt; das Carbonamid schmilzt bei 193 - 194°.
Auch die beim Cyclooctan gegenüber dem Cyclohexan beobachtete beträchtlich gerabgesetzte Reaktionsfähigkeit bei der Photocyanierung ist zunächst überraschend. Eine gewisse Übereinstimmung mit diesem Ergebnis bringt aber hier die Peroxyd-initiierte Cyanierung von Cyclooctan.
Dazu wird das von R.Graf [13] vorgeschlagene Acetyl-cyclohexylsulfonylperoxyd nach dem Sulfoxydations-Essigsäureanhydrid-Verfahren hergestellt und unter analogen Reaktionsbedingungen wie beim Cyclohexan eine Cyanierung von Cyclooctan mit Chlorcyan vorgenommen. Dabei findet man, dass das Cyclohexan etwa 8 mal schneller reagiert als das Cyclooctan, während im Falle der lichtinduzierten Reaktion das Cyclohexan etwa 4 mal schneller cyaniert wird.
Durch Variation des Verhältnisses Kohlenwasserstoff/Chlorcyan und mehrfache Reinigungsoperationen des Cyclooctans erhält man keine nennenswerte Ausbeutesteigerung. Eine Ausbeutebestimmung bezogen auf das umgesetzte Chlorcyan ergibt einen Wert von 85 % der Theorie, der auch hier das Auftreten von Nebenreaktionen weitgehend ausschliessen dürfte.
Als weiteres Beispiel eines mittleren Ringes lässt das Cyclononan besondere Ergebnisse erwarten, da die thermodynamischen und kinetischen Konstanten stets beim Neun- oder Zehnring einen Extremwert durchlaufen.
Das verwendete Cyclononan (n_D^{20} : 1,4668) enthält nach Feinreinigung weniger als 1 % Verunreinigung [x]. Diese bestehen nach dem Gaschromatogramm aus Cyclooctan und chlorierten Produkten. Man erhält nach Belichtung durch Vakuumdestillation 3,4 g = 2,2 % der Theorie Cyclononylcyanid bezogen

---

[x] Das mir in dankenswerterweise von Herrn Dr. K. Witte zur Verfügung gestellte Cyclononan stammte aus einem Photooximierungsansatz mit Chlor/Stickstoffmonoxyd/Chlorwasserstoff, wodurch sich der geringe Gehalt an chlorierten Produkten erklärt.

auf das eingesetzte Chlorcyan; Siedepunkt: 118-119°/10 Torr und n_D^{20} : 1,4793. Das Produkt wird durch IR-Spektrum, Molekulargewicht und Elementaranalyse identifiziert. Es zeigt ähnlich wie das Cyclooctylcyanid einen dem entsprechenden Kohlenwasserstoff ähnlichen Geruch.
Eine theoretische Deutung der Ergebnisse findet man im Abschnitt IV.b) 4.

2. Cyanierung von Cyclododecan.

α) Allgemeines.

Das Cyclododecan stellt das Übergangsglied zwischen den mittleren und hochgliedrigen Ringsystemen dar. Die Abschätzung der Reaktivität des Cyclododecans in der angestrebten Radikalreaktion aus thermochemischen und kinetischen Daten, die durch Untersuchung des Kohlenwasserstoffes selbst und seiner Derivate gewonnen worden sind, stösst auf Schwierigkeiten [14].
Von besonderem Vorteil für die Untersuchungen ist die neuerdings leichte Zugänglichkeit des Cyclododecans durch Cyclotrimerisierung von Butadien nach G.Wilke [15] mit einer Abwandlung des Ziegler-Katalysators und nachfolgender katalytischer Hydrierung.
Der relativ hohe Schmelzpunkt des Cyclododecans von 60,7° im Verein mit der Notwendigkeit, die Photocyanierung möglichst im flüssigen Zustand bei 10-20° vorzunehmen, zwingt zur Verwendung eines Lösungsmittels.

β) Durchführung.

Hinsichtlich der beträchtlichen Schwierigkeiten, ein für die Photocyanierung von Cyclododecan inertes Lösungsmittel aufzufinden, scheint es ratsam, Cyclohexan einzusetzen, das ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für Cyclododecan ist. Zur Cyanierung von Cyclododecan ist man also bis jetzt auf eine Konkurrenzreaktion desselben mit dem Cyclohexan angewiesen. Die gestellte Aufgabe besteht daher darin, verschieden

zusammengesetzte Gemische aus Cyclododecan und Cyclohexan mit einem Zusatz an Acetylchlorid kompetitiv zu cyanieren und die erhaltenen Ausbeuten an Cyclododecylcyanid zu bestimmen. Zwecks Gewinnung des wahren Ausbeutewertes für das Cyclododecan muss man dann durch graphische Extrapolation auf die Konzentration an Cyclohexan= Null die durch dieses hervorgerufenen reaktionsbeschleunigenden bzw. reaktionshemmenden Effekte eliminieren. Zur praktischen Durchführung werden jeweils 84 g des binären Kohlenwasserstoffgemisches mit 61 g Chlorcyan und einem Zusatz von 0,05 Mol Acetylchlorid bei etwa 15 - 20° 1 Stunde lang belichtet. Zur Aufarbeitung wird das Chlorcyan abdestilliert und mit 2n Natronlauge ausgeschüttelt. Schliesslich destilliert man nacheinander Cyclohexan bei Normaldruck und Cyclododecan und Cyclohexylcyanid im Wasserstrahlvakuum ab. Das gebildete Cyclododecylcyanid, welches ein geruch- und farbloses, viskoses Öl darstellt, erhält man durch Destillation im Ölpumpenvakuum, Siedepunkt: 94° / 0,4 Torr, n_D^{20} : 1,4844. Anzeichen für das Vorliegen von höher substituiertem Cyclododecan liegen nicht vor. Zur Sicherstellung des Produktes verseift man es mit Wasserstoffperoxyd zum Cyclododecylcarbonsäureamid, dessen Schmelzpunkt nach Lösen in Äthanol und Fällen mit Petroläther 198° beträgt. Elementaranalyse, IR-Spektrum und Molgewicht stimmen mit der postulierten Verbindung überein.

Führt man die Cyanierungsversuche durch mit den Gewichtsverhältnissen Cyclododecan/Cyclohexan = 1:1 und 1:3, so bekommt man bei graphischer Darstellung der Abhängigkeit der Ausbeute an Cyclododecylcyanid vom Gewichtsverhältnis der eingesetzten Kohlenwasserstoffe und Extrapolation eine Ausbeute von 9,6 g = 5,0 % der Theorie bezogen auf das eingesetzte Chlorcyan.

Die theoretische Diskussion dieses Ergebnisses findet man in einem Abschnitt über die Bedeutung der Ringspannung für die Reaktivität der Cycloalkane (s. IV.b) 4.).

III. Photocyanierung von n-Heptan [x)]

a) Theoretische Überlegungen

n-Heptan enthält 16 Wasserstoffatome von denen 10 sekundär und 6 primär gebunden sind. Nimmt man an, dass die Photocyanierung des n-Heptans nach im wesentlichen folgendem Kettenmechanismus abläuft,

$$R\bullet + Cl\text{-}CN \longrightarrow R\text{-}CN + Cl\bullet$$
$$RH + Cl\bullet \longrightarrow R\bullet + HCl$$

so muss man etwa die gleiche Isomerenverteilung der entstehenden Nitrile finden wie bei der Photochlorierung, wenn man unter ähnlichen Bedingungen arbeitet. Dies gilt jedoch nur unter der Voraussetzung, dass die primär entstehenden Alkylradikale überwiegend durch Chloratome gebildet werden (wozu Voraussetzung eine entsprechend grosse Kettenlänge der Reaktion ist) und eine Isomerisierung des Kohlenstoffradikals unter Wanderung von Wasserstoff bzw. unter Radikalotropie ausgeschlossen ist.
Chlorierungsversuche von H.B.Hass und Mitarbeiter [16)] ergeben für die Reaktionsgeschwindigkeit der verschiedenen Wasserstoffatome ein Verhältnis

primär : sekundär : tertiär = 1 : 3,25 : 4,43

Das gilt sowohl für die thermische Gasphasenchlorierung bei 300° als auch für die Chlorierung in kondensierter Phase (mit Tetrachlormethan als Lösungsmittel) bei 30° C. Bestrahlung mit UV-Licht und Katalysatoren sind ohne Einfluss auf die Isomerenverteilung, während Temperaturerhöhung besonders in kondensierter Phase die verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeiten einander angleicht.

b) Durchführung und Versuch der gaschromatographischen Auftrennung der Isomeren.

Belichtet man ein flüssiges Gemisch von 75 g = 0,75 Mol n-Heptan (n_D^{20} : 1,3880) zusammen mit 61,0 g Chlorcyan = 1,0 Mol und 3,9 g = 0,05 Mol Acetylchlorid in der im

x) Bei der Photocyanierung von Polyäthylen kann nach bisherigen Untersuchungen eine Einführung von etwa 1 Cyangruppe pro 2oo Kohlenstoffatome erzielt werden.

experimentellen Teil beschriebenen Apparatur zwischen 10 und 20° unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit mit einer Quecksilberdampflampe vom Typ S 81 so tritt merkliche Chlorwasserstoffentwicklung ein. Nach einstündiger Belichtung wird unterbrochen. Die nicht verbrauchten Reaktionskomponenten Chlorcyan, Acetylchlorid und n-Heptan werden nacheinander bei Normaldruck abdestilliert. Durch Vakuumdestillation erhält man 6,5 g = 5,2 % der Theorie isomere n-Heptylcyanide vom Siedepunkt: 67 - 71°/ 11 Torr. Elementaranalyse, IR-Spektrum und Molekulargewicht sprechen für eine Verbindung der Summenformel $C_8H_{15}N$. Die Bestimmung des nicht umgesetzten Chlorcyans ergibt eine Ausbeute von 91 % der Theorie bezogen auf das umgesetzte Chlorcyan. Unter Anwendung der im voranstehenden beschriebenen Gesetzmässigkeit ergibt sich die erwartete Isomerenverteilung der Reaktionsprodukte bei der Photocyanierung von n-Heptan wie folgt:

$CH_3 - CH_2-CH_2-\underset{\underset{CN}{|}}{CH}-CH_2-CH_2-CH_3$ I 16,87 %

$CH_3 - CH_2-CH_2-CH_2-\underset{\underset{CN}{|}}{CH}-CH_2-CH_3$ II 33,74 %

$CH_3 - CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-\underset{\underset{CN}{|}}{CH}-CH_3$ III 33,74 %

$CH_3- CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2CN$ IV 15,65 %

Zur gaschromatographischen Untersuchung des Isomerengemisches dient ein kleiner Teil der vom Chlorcyan befreiten Reaktionsmischung. Erhalten wird ein Gaschromatogramm mit drei ausgeprägten Peaks, von denen der dritte eine gerade noch deutlich erkennbare "Schulter" aufweist, die dem Vorliegen des primären Nitrils zugeschrieben werden muss. Auf eine Darstellung entsprechender Vergleichssubstanzen ist verzichtet worden.

Das Verhältnis der Peaks, welches dem Molverhältnis gleichgesetzt werden kann, ist im Vergleich zum theoretisch erwarteten:

1,00 : 2,04 : 2,00 : 0,44 = I : II : III : IV gefunden

1,00 : 2,00 : 2,00 : 0,92 = I : II : III : IV theoretisch erwartet

Das gaschromatographisch gefundene Isomerenverhältnis berechtigt zu dem Schluss, das der Angriff der Chloratome an den sekundären Wasserstoffatomen nach rein statistischen Gesichtspunkten erfolgt.

IV. Zur Frage des Reaktionsmechanismus

a) Experimentelle Untersuchungen

1. Einfluss der Wellenlänge des eingestrahlten UV-Lichtes

Ein entscheidender Faktor für das Gelingen der photochemischen Cyanierung von gesättigten Kohlenwasserstoffen ist die Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes. Die Messung des UV-Absorptionsspektrums von technischem Chlorcyan in Cyclohexan unter Konzentrationsbedingungen wie sie auch unter Versuchsbedingungen vorliegen, ergibt eine kontinuierliche Absorption mit einer langwelligen Grenze bei etwa 300 nm.[x] Unterhalb von 250 nm erfolgt dann ein steiler Anstieg der Absorption und bei 206 nm findet man ein Maximum.
Zur Feststellung des photochemisch wirksamen Spektralbereiches werden mit Hilfe von Jenaer Filterglas (Schott & Gen Mainz) gewisse spektralphotometrisch kontrollierte Wellenbereiche ausgefiltert und das so gefilterte Licht einer Quecksilberhochdruckdampflampe vom Typ S 81 (Quarzlampengesellschaft mbH Hanau) lässt man zur Wirkung kommen.
Infolge des Fehlens geeigneter Lichtfilter, die es ermöglichen, bei präparativen Ansätzen das langerwellige UV-Licht[xx] (300 - 400 nm) einer Quecksilberhochdruckdampflampe herauszufiltern, dient als Strahlenquelle für den kurzwelligen

---

x) Die langwellige Grenze der Absorption verschiedener Proben von Chlorcyan in Cyclohexan schwankt etwas, vermutlich infolge unterschiedlicher Verunreinigung durch Blausäure, die man durch keine der bis jetzt bekannten Methoden vollkommen entfernen kann.

xx) Anstelle der veralteten Bezeichnung m verwendet man Nanometer = nm.

Teil des UV-Gebietes der praktisch monochromatisch bei 254 nm emittierende Quecksilberniederdruckbrenner vom Typ NK 6/20 (Quarzlampengesellschaft mbH Hanau). Die Lichtquellen vom Typ S 81 und NK 6/20 zeigen verschiedene Brennerleistung und spektrale Energieverteilung (siehe hierzu experimenteller Teil). Zur Kühlung der Tauchlampen als auch des Reaktionsgutes verwendet man wassergespeiste Kühler aus Jenaer Glas, Ruhrglas AR oder Quarz. Lässt man nun auf ein flüssiges Gemisch von Cyclohexan und Chlorcyan bei 14 - 15° das Licht einer Quecksilberhochdruckdampflampe bzw. einer Quecksilberniederdrucklampe unter Weglassung oder Zwischenschaltung der genannten Filter und Gläser einwirken, so erhält man nach Aufarbeitung die in Tabelle 2 angegebenen Ausbeuten an Cyclohexylcyanid.

Tabelle 2.

Einwirkung von Chlorcyan auf Cyclohexan bei Einstrahlung verschiedener Spektralbereiche

Vers.	UV-Lampe	Fenster-material	Schicht-dicke mm	eingestrahlter Spektralbereich (Nanometer)[a]	Ausbeute an Cyclohexylcyanid (g)
1	NK 6/20	-	-	254	4,7
2	S 81	UG1-Filter	1	312-380	Spuren
3	S 81	Ruhrglas AR	1,3	310-579	Spuren
4	S 81	Jenaer Glas	2,0	320-579	Spuren
5	S 81[b]	Quarz	2,0	250-579	10,3
6	NK 6/20 + S 700 (aussen)	Jenaer Glas	2,5	254 + 320-579	7,0

[a] Gültig für 20 % Durchlässigkeit und mehr

[b] Nach Angaben der Lieferfirma emittiert die Tauchlampe vom Typ S 81 bis zu 250 nm. Wahrscheinlich geht die Emission aber bis herab zu 220 nm.

Anhand der vorstehenden Untersuchungen, die in Tabelle 2 wiedergegeben sind, zeigt sich, dass die Photocyanierung von Cyclohexan mit technischem Chlorcyan (Reinheit: mindestens 99 %ig) prinzipiell unter Verwendung von UV-Licht der Wellenlänge 254 nm gelingt. Strahlt man zusätzlich längerwelliges UV-Licht der Wellenlänge = 320 nm ein, so ist auch dieses photochemisch wirksam (Versuch 1 und 6). Hingegen erhält man durch alleinige Einstrahlung von Licht der Wellenlänge = 320 nm x) keinen nennenswerten Umsatz (Spuren an Nitril bei den Versuchen 2, 3 und 4). Dies besagt, dass die Kettenreaktion nicht allein durch das im technischen Chlorcyan als Verunreinigung enthaltene Chlor gezündet wird.

In Übereinstimmung damit steht ein Versuch bei dem man mit chlorfreiem Chlorcyan arbeitet, welches nach vorherigem Durchleiten eines Stickstoffstromes durch fraktionierte Destillation gereinigt wird. Belichtet man 1 Mol von so gereinigtem Chlorcyan und 1 Mol Cyclohexan mit einer Lampe vom Typ S 81, so erhält man bei destillativer Aufarbeitung 9,7 g = 8,9 % der Theorie an Cyclohexylcyanid bezogen auf das eingesetzte Chlorcyan.

Man muss annehmen, dass die bei Umsetzung von technischem Chlorcyan mit Cyclohexan vorhandene photochemische Wirksamkeit eines kurzwelligen und eines längerwelligen Spektralbereiches des UV-Gebietes auf eine Anregung bzw. Spaltung von Chlorcyan und von bereits vorhandenem oder von durch Rekombination entstandenem Chlor zurückzuführen ist. Ein Start der Reaktionskette durch Photoradikaldissoziation von Chlor findet bei Verwendung von technischem Chlorcyan entsprechend seiner geringen Konzentration in untergeordnetem Masse statt.

Setzt man grössere Mengen Chlor zu, so tritt in zunehmendem Masse die als Konkurrenzreaktion ablaufende Kettenchlorierung

---

x) Chlor zeigt in Cyclohexan bei 330 nm eine starke Absorptionsbande.

ein. Die Gegenwart geringer Mengen Chlor wie sie im handelsüblichen Chlorcyan stets enthalten ist (etwa 0,5 %), ist jedoch zur Erzielung guter Ausbeuten bezogen auf die eingestrahlte Lichtenergie stets von Vorteil, weil damit auch der längerwellige Teil = 320 nm des von einer Quecksilberhochdruckdampflampe eingestrahlten Lichtes ausgenutzt wird.

2. Aktinometrische Abschätzung der Quantenausbeute

Mit Hilfe der im voranstehenden gemachten Erfahrungen wonach monochromatisches Licht der Wellenlänge 254 nm eine beträchtliche photochemische Wirksamkeit zeigt, kann in Verbindung mit dem von W.G.Leighton und G.S.Forbes [17] angegebenen "Uranyloxalat-Aktinometer", für dessen Quantenausbeute bei 254 nm und 25° ein Wert von 0,60 angegeben wird, ein rein orientierender Wert für die Photocyanierung des Cyclohexans erhalten werden. Durch Ermittlung der Anzahl von Lichtquanten die von einer Quecksilberniederdrucklampe emittiert werden innerhalb einer bestimmten Zeit im Verein mit der für gleiche Belichtungsdauer erzielten Ausbeute an Cyclohexylcyanid findet man eine Quantenausbeute, deren Wert rein qualitativ das Vorliegen einer Kettenreaktion mit Sicherheit anzeigt.

3. Kompetitive Cyanierung von Cyclohexan/Cyclooctan

α) Theoretische Voraussetzungen

Als relative Reaktivität zweier Moleküle, die die gleiche Reaktion mit verschiedener Geschwindigkeit eingehen, ist das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten dieser Reaktion definiert. Die üblicherweise für kompetitive Umsetzungen [18] verwendete Gleichung lautet für die photochemische Konkurrenzcyanierung

$$R_{rel} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{Nitril}^1]\ [R^2H_a]\ n_H^2}{[\text{Nitril}^2]\ [R^1H_a]\ n_H^1}$$

Voraussetzung für die Gültigkeit dieser Gleichung ist, dass die Umsätze klein bleiben gegen die Mengen an eingesetzten Kohlenwasserstoffen. Setzt man gleiche Gewichtsmengen der verschiedenen Kohlenwasserstoffe ein, so vereinfacht sich vorstehende Gleichung und unter Wegfall der Anfangskonzentration der Kohlenwasserstoffe und ihrer entsprechenden statistischen Faktoren n_H^x erhält man

$$R_{rel} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{Nitril}^1]}{[\text{Nitril}^2]}$$

Eine Beeinflussung des Molverhältnisses der erhaltenen Nitrile durch Nebenreaktionen ist nach den bisherigen Erfahrungen bei der Photocyanierung nicht zu erwarten. Dagegen ist zu prüfen, ob das Molverhältnis der Cycloalkylcyanide durch Radikalstellenübertragungsvorgänge (Wasserstoffabstraktion eines Cycloalkylradikals von einem Cycloalkan) beeinflusst werden kann.

Nur unter der Bedingung, dass die durch Chloratome erzeugten Cycloalkylradikale unmittelbar und quantitativ in Cycloalkylcyanide überführt werden, ist das Molverhältnis der bei der Photocyanierung binärer Kohlenwasserstoffgemische entstehenden Nitrile ein Mass für die Reaktivität dieser Kohlenwasserstoffe gegenüber dem Angriff von Chloratomen.

β) Durchführung und Analyse der binären Nitrilgemische

Die in ihrer Reaktivität zu vergleichenden Kohlenwasserstoffe Cyclohexan und Cyclooctan werden im Gewichtsverhältnis 1:1 unter Zusatz variierender Mengen an Chlorcyan und einer gleichbleibenden Menge an Acetylchlorid in flüssiger Phase so lange bei 15 - 20° unter Rühren belichtet, bis ein etwa 5 %iger Umsatz an Kohlenwasserstoff erreicht ist. Danach entfernt man gelösten Chlorwasserstoff, Chlorcyan und Acetylchlorid durch Destillation. Nach dem Waschen mit Wasser wird mit Natriumsulfat getrocknet. Die gaschromatographische Analyse

der binären Nitrilgemische macht die Abtrennung der Kohlenwasserstoffe überflüssig. Eine einwandfreie Trennung homologer Nitrile lässt sich mit Hilfe einer Silikonkolonne erreichen. Bei Vorliegen einer Eichkurve ist dann aus dem Flächenverhältnis der Nitrilpeaks das Molverhältnis der Nitrile zu erhalten. Die Peakflächen werden durch Ausschneiden und Feinwägung ermittelt. Die Eichkurven erhält man für jedes Nitrilpaar durch Einspritzen verschiedener Proben mit variierendem Molverhältnis. Eine Bestimmung der zugehörigen Flächenverhältnisse ergibt den Zusammenhang zwischen Flächenverhältnis und Molverhältnis, der eine lineare Beziehung darstellt. Mit Hilfe der Eichgeraden können die Molverhältnisse von Nitrilgemischen unbekannter quantitativer Zusammensetzung aus den gaschromatographisch aufgezeichneten Flächenverhältnissen ermittelt werden.

γ) Ergebnisse der kompetitiven Photocyanierung von Cyclohexan und Cyclooctan

Bei der Photocyanierung eines binären Kohlenwasserstoffgemisches aus Cyclohexan und Cyclooctan mit verschiedenen Mengen an Chlorcyan in Gegenwart von Acetylchlorid werden nach dem oben beschriebenen Analysenverfahren die in der Abbildung 6 wiedergegebenen Reaktivitäten erhalten. Dabei ist zunächst überraschend, dass eine deutliche Abhängigkeit des Reaktivitätsverhältnisses von dem Chlorcyangehalt der Reaktionslösung gefunden wird. Je geringer der Gehalt an Chlorcyan ist, umso grösser ist die gebildete Menge an Cyclooctylcyanid im Vergleich zu der an Cyclohexylcyanid.
Aussagen über die Genauigkeit der angegebenen Werte für R_{rel} werden durch eine Fehlerbetrachtung erhalten. Die berechnete Standardabweichung des Gerätes betragt aufgrund der Fehlerstatistik der Eichmessungen $\pm$ 3,6 %. Die Unsicherheit der Endergebnisse wird zweckmässig durch den Vertrauensbereich [19] angegeben. Er gibt an, innerhalb welchen Bereiches der wahre

Mittelwert anzutreffen ist.
Für das Gemisch C_8/C_6 errechnet sich der Vertrauensbereich zu $\pm$ 10 %.

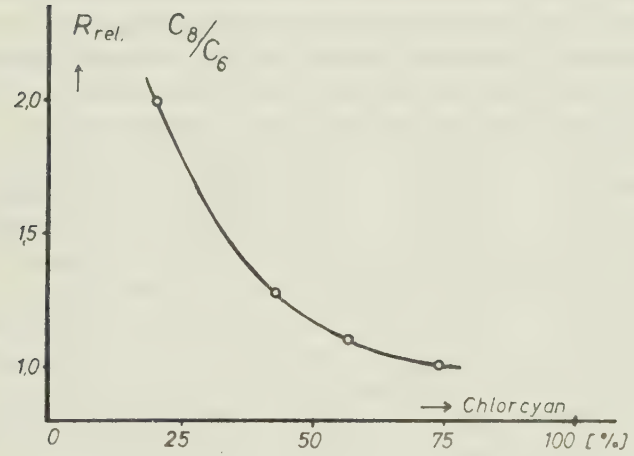


Abbildung 6.
Abhängigkeit des Molverhaltnisses der gebildeten Nitrile bei der Konkurrenzcyanierung von Cyclooctan und Cyclohexan vom prozentualen Chlorcyangehalt der Reaktionslösung

b) Theoretische Erörterungen

1. Ablauf der Photocyanierung ohne Zusatz von Radikalbildnern

Die im Abschnitt IV.a)1. gewonnenen Erkenntnisse über den Spektralbereich des photochemisch wirksamen Lichtes weisen eindeutig darauf hin, dass im wesentlichen das Chlorcyan entsprechend seiner hohen Konzentration im Reaktionsgemisch

bei der Einstrahlung von UV-Licht geeigneter Wellenlänge Primärradikale erzeugt gemäss (1).
Daneben kann auch ein Start der Reaktionskette durch Spaltung des in sehr geringer Konzentration im Reaktionsgemisch enthaltenen Chlors erfolgen entsprechend (2). Das verwendete technische Chlorcyan enthält ja stets geringe Mengen an freiem Chlor und zum anderen kann es durch laufende Rekombination während der Reaktion nach (7) entstehen.
Folgendes Reaktionsschema gibt alle denkbaren Möglichkeiten des Reaktionsverlaufes der Photocyanierung wieder:

Cl - CN	$\xrightarrow{h\nu}$	Cl• + •CN	(1)	Start
Cl - Cl	$\xrightarrow{h\nu}$	Cl• + Cl•	(2)	
RH + Cl•	$\longrightarrow$	R• + HCl	(3)	
RH + •CN	$\longrightarrow$	R• + HCN	(4)	
R• + Cl-CN	$\longrightarrow$	R-CN + Cl•	(5)	Kette
RH + Cl•	$\longrightarrow$	R• + HCl	(6)	
Cl• + Cl•	$\longrightarrow$	Cl_2	(7)	Abbruchreaktionen
Cl• + •CN	$\longrightarrow$	Cl-CN	(8)	
R• + Cl•	$\longrightarrow$	R-Cl	(9)	
R• + •CN	$\longrightarrow$	R-CN	(1o)	
•CN + •CN	$\longrightarrow$	$(CN)_2$	(11)	

Um die Reaktion im aufgezeigten Sinne ablaufen zu lassen, muss man also der Chlorcyanmolekel einen Energiebetrag mindestens in Höhe ihrer Dissoziationsenergie (84 kcal) und optischer Anregungsenergie entsprechend einer Wellenlänge der Konvergenzstelle zuführen. Sieht man von der kinetischen Energie der Chlorcyanmolekel ab, so bedeutet das, dass im Falle einer photochemischen Spaltung das Chlorcyans Lichtquanten der Wellenlänge der Konvergenzstelle oder des Kontinuums des UV-Absorptionsspektrums des Chlorcyans eingestrahlt werden müssen. R.M. Badger und Mitarbeiter [2o] geben die rote Grenze des kontinuierlichen Absorptionsstreifens des Chlorcyans bei mindestens 227 nm an. Die genaue Festlegung der Konvergenzstelle bereitet gewisse Schwierigkeiten auf die

hier nicht näher eingegangen werden soll. Die Autoren schliessen aus den spektroskopischen Daten auf eine Photoradikaldissoziation des Chlorcyans in ein normales Chloratom und ein angeregtes Cyanradikal.
Eine Reaktion nur angeregter Chlorcyanmoleküle mit dem Kohlenwasserstoff ist auch denkbar, jedoch ist eine Entscheidung zugunsten obiger Annahme der Radikaldissoziation von Chlorcyan meines Erachtens wahrscheinlicher.
Die nach Gleichung (4) entstandene Blausäure kann durch Einwirkung von Licht [26] polymerisieren und so die Entstehung der braunen Trübungsprodukte bzw. des Lampenbelages erklären. Die so entstandenen Primärradikale können dann ihrerseits durch Abstraktion von Wasserstoffatomen aus dem gesättigten Kohlenwasserstoff entsprechende kurzlebige Kohlenstoffradikale erzeugen nach (3) und (4) die dann in einer Radikalotropie mit dem Chlorcyan nach Gleichung (5) unter Nitrilbildung reagieren. Der elektropositive Cyanrest im Chlorcyan wird dabei ausschliesslich an das Kohlenstoffradikal gebunden, weil das Auftreten von Chlorcyclohexan aufgrund der experimentellen Untersuchungen praktisch ausgeschlossen werden kann [x]. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen der thermischen Cyanierung von Methan [22] und der Peroxid-initiierten Umsetzung [23] von Chlorcyan mit Cyclohexan und n-Heptan, die nach Angaben des Autors mit einer Quantenausbeute von etwas über 1 ablaufen soll.

Zunächst hat es den Anschein, als ob hier ein Reaktionsverlauf entgegen der bei Radikalreaktionen begünstigten Anti-Markownikoff-Regel [24] vorliegt, wonach das Kohlenstoffradikal mit seinem Elektronenseptett an das elektronegative Chloratom des Chlorcyans gebunden werden müsste.

---

x) Die gaschromatographische Untersuchung eines Reaktionsansatzes zeigt zwar das Vorliegen einer Spur Chlorcyclohexans, für dessen Entstehung muss man aber einen Reaktionsschritt nach (9) annehmen.

Dass jedoch das Kohlenstoffradikal mit seinem Elektronenseptett an das Kohlenstoffatom des Chlorcyans gebunden werden muss, zei die folgende Betrachtung.

Für die Erklärung des Mechanismus der Radikalotropie von Chlor- cyan mit Kohlenstoffradikalen geht man zweckmässig vom mesomere Grundzustand des Chlorcyans aus. Nach Elektronenbeugungsaufnahm von J.Y.Beach und Mitarbeiter[25] soll am Grundzustand des linea gebauten Chlorcyans die ionische Grenzformel II beteiligt sein.

$$|\overline{Cl}-C\equiv N| \longleftrightarrow \overset{\oplus}{\overline{Cl}}=C=\overset{\ominus}{\overline{N}}$$

I II

Man kann nun annehmen, dass das Chlorcyan über einen angeregten Zustand der Art (III) (rein formal durch Homolyse der C-Cl-Bin- dung der Grenzformel II beschreibbar) reagiert, der möglicherwe erst bei Annäherung des Kohlenstoffradikals im Übergang sich au bildet.

$$|\overline{\dot{C}l}-\dot{C}=\overline{N} \quad (III) \longrightarrow R\text{-}CN + Cl\cdot$$

$\dot{R}\cdot$

Durch die Bindung des Radikals R• am Kohlenstoff des Chlorcyans wird eine C-C-Bindung ausgebildet, wobei ein grösserer Betrag an Bindungsenergie frei wird als bei Entstehung einer C-Cl-Bind Die so unter Ablösung eines Chloratoms verlaufende Reaktion kan sowohl über einen S_R1 Mechanismus als auch über einen S_R2 Mecha nismus ablaufen, eine Entstehung zugunsten eines der beiden Weg müsste durch kinetische Untersuchung der Raktionsordnung erbrac werden.

Die Richtung des Reaktionsverlaufes lässt sich aber auch thermo dynamisch begründen. Es ist anzunehmen, dass bei den Umsetzunge zwischen Kohlenwasserstoffen und Chlorcyan die freie Enthalpie des Systems durch die Bindung der Cyanverbindung viel stärker a nimmt als durch Entstehung der Chlorverbindung. Das ist darauf rückzuführen, dass die Entstehung des Chlorwasserstoffs, dessen freie Bildungsenthalpie etwa -23 kcal beträgt, die eigentliche thermodynamische Triebkraft der Umsetzung darstellt. Dagegen is die freie Bildungsenthalpie des Cyanwasserstoffs unter Normalbe

dingungen

+ 27 kcal. Die durch Radikalotropie nach (5) erzeugten Chloratome können dann wieder Kohlenstoffradikale bilden und der Cyclus beginnt von neuem.
Als Kriterium für das tatsächliche Vorliegen einer Kettenreaktion kann die Quantenausbeute der Umsetzung von Cyclohexan mit Chlorcyan ins Feld geführt werden (siehe Abschnitt IV.a) 2.).
Ein weiterer Faktor, der für das Vorliegen einer Kettenreaktion spricht, ist der im Abschnitt I.a) gefundene Kurvenverlauf (Abbildung 1), welcher die Abhängigkeit der Ausbeute an Cyclohexylcyanid vom Molverhältnis der Reaktionspartner wiedergibt. Man muss nämlich annehmen, dass bei steigender Konzentration an Chlorcyan eine in ebensolchem Masse zunehmende Absorption von Lichtquanten stattfindet. Parallel damit können die Cyclohexylradikale mehr und mehr mit Chlorcyanmolekülen zusammenstossen und nach (5) reagieren. Bei fortlaufender Steigerung der Chlorcyankonzentration erreicht man schliesslich einen Punkt, bei dem die durch Photolyse des Chlorcyans entstehenden Radikale mehr und mehr miteinander rekombinieren nach Gleichung (8), da sie ja mit immer weniger Kohlenwasserstoffmolekülen zusammenstossen können. Somit hat man zwei gegenläufige Effekte, die den Kurvenverlauf in Abbildung 1 erklären könnten.
Eine für den Ablauf der Photocyanierung charakteristische Eigenschaft ist die ausschliessliche Bildung von Monosubstitutionsprodukten. Offenbar ist der Einfluss der stark polaren Nitrilgruppe auf den übrigen Teil des Moleküles so stark, dass eine radikalische Weitersubstitution nicht ohne weiteres möglich ist, obgleich aufgrund der Höhe der erzielten Umsätze in Analogie zur Chlorierung [27] eine solche zu erwarten wäre. Diese Beobachtung steht auch in guter Übereinstimmung mit den Erfahrungen bei der photochemischen Nitrosierung und Oximierung, wo ebenfalls keine Polysubstitution erzielt werden konnte.

2. Einfluss von Radikalbildnern

α) Photochemische Primär- und Sekundärreaktion bei Zusatz von carbonylgruppenhaltigen Verbindungen

Es ist bekannt, dass man durch photochemische Addition von Schwefelwasserstoff an Propylen einen 4 %igen Umsatz des Kohlenwasserstoffs erreichen kann unter Bildung eines Gemisches aus 8o % n-Propylmercaptan und 2o % Dipropylsulfid. Die Reaktion kann durch Zusatz von Aceton beschleunigt werden, wobei dann ein 75 %iger Verbrauch an Propylen erzielt wird. Die Autoren [28] nehmen an, dass durch die Anwendung von Aceton zusätzlich längerwelliges Licht photochemisch wirksam wird als es zur Spaltung von Schwefelwasserstoff gebraucht wird. Als dessen Folge entstehen Methylradikale, die mit Schwefelwasserstoff unter zusätzlicher Bildung von HS-Radikalen reagieren, die ihrerseits die Reaktionskette in Gang bringen können.

Führt man die Photocyanierung unter Zusatz von Radikalbildnern durch (vergl. Abschnitt A.I.b)2.), so ist anzunehmen, dass entsprechend dem Wellenbereich ihrer Lichtabsorption zusätzlich Lichtquanten der Strahlungsquelle für die photochemische Primärreaktion genutzt werden.

Carbonylverbindungen zeigen ausser einer kurzwelligen Absorptionsbande noch eine zusätzliche längerwellige Bande [29] im Gebiet von 29o nm, sodass die Annahme berechtigt erscheint, dass bei der Cyanierung unter Zusatz von Aceton oder von Acetylchlorid zusätzlich längerwelliges Licht photochemisch zur Wirkung kommt.

Bamford und Norrish [3o] zeigten 1937, dass die normale Photolyse von Aceton unter Bildung von Kohlenoxyd und Äthan in Paraffinkohlenwasserstoffen nicht stattfindet.

$$H_3C\text{-}CO\text{-}CH_3 \xrightarrow{h\nu} 2 \cdot CH_3 + CO$$

Anstelle von Äthan wird nämlich Methan gebildet als Folge von:

$$\bullet CH_3 + C_nH_{2n+2} \longrightarrow CH_4 + \bullet C_nH_{2n+1}$$

Diese Tatsache gestattet also die Annahme, dass im vorliegenden Fall eine Abstraktion von Wasserstoff mittels Methylradikalen aus dem Cyclohexan stattfindet oder aber eine Radikalotropie der Methylradikale mit dem Chlorcyan eintritt:

$$\bullet CH_3 + RH \longrightarrow R\bullet + CH_4 \qquad (1)$$

$$\bullet CH_3 + ClCN \rightarrow CH_3CN + Cl\bullet \qquad (2)$$

R = Cyclohexylrest

Die Möglichkeit der Reaktion (2) wurde bereits von W.Fuchs [31] gelegentlich der thermischen Cyanierung von Methan mit Chlorcyan als wahrscheinlich angenommen. Für den Fall des Acetylchlorids besteht die photochemische Primärreaktion damit in folgendem Schritt:

$$CH_3\text{-}CO\text{-}Cl \xrightarrow{h\nu} CH_3\dot{C}O + Cl\bullet$$

$$CH_3\text{-}\dot{C}O \longrightarrow \bullet CH_3 + CO$$

Daneben kann aber bei den geschilderten Cyanierungsversuchen stets noch eine Radikaldissoziation von Chlorcyan in einem dem Verhältnis der Extinktionskoeffizienten entsprechenden Masse erfolgen, sodass sich diese Effekte überlagern.

Vergleicht man den geringen Anteil an photochemisch zersetzter Carbonylverbindung zur Anzahl Mole an zusätzlich entstandenem Nitril, so kommt man zu dem Schluss, dass auf ein photochemisch gebildetes Primärradikal sich zahlreiche Reaktionsketten anschliessen müssen.

β) Photochemische Primär- und Sekundärreaktion bei Zusatz von niedermolekularen Carbonsäuren

Im Zusammenhang mit Versuchen zur Vermeidung der bei der photochemischen Cyanierung vielfach auftretenden Lampenbeläge [32] zeigt sich, dass der Zusatz einer geringen Menge

an wasserfreier Ameisensäure eine prozentuele Steigerung des Umsatzes an eingesetztem Chlorcyan ermöglicht.
Da die photochemische Zersetzung der Carbonsauren [33] Licht der Wellenlänge = 23o nm erfordert, ein Bereich, der auch vom Chlorcyan absorbiert wird, kann man eine zusätzliche Absorption vorher photochemisch nicht wirksam gewesener Lichtquanten kaum erwarten. Dafür spricht auch die aus Abbildung 5 (Abschnitt I.b.3.) zu entnehmende, nur unerheblich im Anfangsbereich gesteigerte Reaktionsgeschwindigkeit der Umsetzung von Chlorcyan mit Cyclohexan gegenüber derjenigen ohne Zusatz. Der wesentliche Vorteil der Ameisensäure besteht aber darin, dass man auch über die Belichtungszeit von 1 Stunde hinaus noch eine weitere Umsetzung erreichen kann. Letztere Beobachtung könnte nun die Vermutung aufkommen lassen, dass die Ameisensäure eine Vermeidung des normalerweise auftretenden Lampenbelages verursacht und damit einen weiteren Durchtritt von photochemisch wirksamem Licht ermöglicht.

Unterwirft man jedoch ein Gemisch von Cyclohexan und Chlorcyan, welches Cyclohexylcyanid in einer Konzentration enthält wie sie normalerweise bei 1 stündiger Belichtung erreicht wird der Belichtung, so beobachtet man keine Umsatzsteigerung. Erst bei Zugabe von Ameisensäure tritt eine weitere Umsetzung ein. Dies zwingt zu der Annahme, dass die Ameisensäure im Gemisch mit den zwei anderen absorbierenden Komponenten Chlorcyan und Cyclohexylcyanid trotz ihrer geringen Konzentration von etwa 1oo Millimol pro 1 Mol der beiden Reaktionskomponenten über einen längeren Zeitraum hinweg noch Lichtquanten absorbieren kann und damit die Kettenreaktion in Gang hält.
Eine Antwort auf die Frage, welcher Art die entstehenden Radikale bei der Photolyse von Ameisensäure sind, kann zur Zeit nur unvollständig beantwortet werden. Mit Sicherheit lässt sich bei der photolytischen Zersetzung nur die Existenz von OH-Emissionsbanden feststellen. [34]
Für die Entstehung der Hydroxy-Radikale schlägt M.Burton [35]

folgenden Mechanismus vor:

$$HCOOH \xrightarrow{h\nu} H\dot{C}O + \cdot OH$$

Der Nachweis des Auftretens von atomarem Wasserstoff konnte bis jetzt unter Anwendung der Antimonspiegelmethode nicht erbracht werden [35]. Das für die Bildung des Ammoniumchlorids nach der Gleichung [36]

$$ClCN + 2H_2O \xrightarrow{HCl} NH_4Cl + CO_2$$

erforderliche Wasser kann durch Einwirkung von OH-Radikalen[37] auf den Kohlenwasserstoff entstehen

$$RH + \cdot OH \longrightarrow R\cdot + H_2O$$

R = Kohlenwasserstoffrest

Für die Photolyse der Essigsäure, die in Kohlenwasserstoffen gelöst in dimerer Form vorliegt, schlägt M.Burton [35] folgenden Mechanismus vor:

$$CH_3COOH \xrightarrow{h\nu} CH_3COO\cdot + H\cdot$$
$$H\cdot + CH_3COOH \longrightarrow H_2 + CH_3COO\cdot$$
$$H\cdot + CH_3COOH \longrightarrow CH_4 + \cdot COOH$$
$$H\cdot + CH_3COO\cdot \longrightarrow CH_4 + CO_2$$
$$\cdot COOH \longrightarrow CO + \cdot OH$$
$$2\ CH_3COO\cdot \longrightarrow C_2H_6 + 2\ CO_2$$

Dieser Mechanismus, der analog auch für die Propionsäure gelten soll, ist nun im Gegensatz zur Ameisensäure hinsichtlich des Auftretens von Wasserstoffatomen gesichert, dagegen konnten mit Hilfe der Bleispiegelmethode keine Alkylradikale nach gewiesen werden. Ausserdem kann das Auftreten von OH-Radikalen anhand der Emissionsbanden von Photolyseprodukten der Essigsäure als gesichert gelten.
Es entsteht nunmehr die Frage nach der Richtung der Initiierungsreaktion, denn einerseits wäre ja ein Angriff von photochemisch gebildeten Radikalen auf den Kohlenwasserstoff und andererseits auf das Chlorcyan denkbar.

Einen gewissen Aufschluss hierzu geben die Untersuchungen von L.Farkas und O.H.Wansborough-Jones [38], wonach die Photolyse von dimeren Essigsäuremolekülen in n-Hexan zur Bildung zahlreicher Endprodukte wie Kohlendioxyd, Methan, Wasserstoff und Wasser führt neben längerkettigen kohlenstoffhaltigen Produkten, deren Entstehung als Folge des Angriffs primärer Spaltprodukte der Essigsäure auf das n-Hexan angesehen werden muss.
Andere Autoren [39] haben für die Gasreaktion gezeigt, dass Wasserstoffatome n-Hexan angreifen. Für die Weiterreaktion der Wasserstoffatome wäre auch eine Kettenreaktion mit dem Chlorcyan denkbar unter Bildung von Chloratomen, bzw. Cyanradikalen, die dann ihrerseits die zur Weiterreaktion mit dem Chlorcyan befähigten Kohlenstoffradikale liefern.
Die Verhältnisse der primären Radikalbildung und der daran sich anschliessenden Initiierungsreaktion bei Zusatz von Carbonsäuren scheinen also verwickelter Natur zu sein, weshalb die vorstehenden Ausführungen über den Mechanismus nur als Arbeitshypothese für weitere Untersuchungen angesehen werden sollen.

Zusammenfassend lässt sich aus den Ergebnissen in Tabelle 1 (Abschnitt A.I.b.5.) sagen, dass nur Carbonsäuren eine merkliche Ausbeutesteigerung verursachen, während ein Zusatz z.B. von Derivaten der Ameisensäure, die offenbar mit UV-Licht nicht aufspalten, wenig geeignet ist. Eine Ausnahme macht das Essigsäureanhydrid. Es ist aber bekannt, dass dieses mit Chlorwasserstoff in Essigsäure und Acetylchlorid überführt wird, die dann ihrerseits in der bekannten Weise wirksam sind. Als Fazit der Untersuchungen muss man auch hier feststellen, dass die Erzeugung einer verhältnismässig geringen Primärradikalkonzentration einen grossen Umsatz bewirkt, was wieder dem Vorliegen eines Kettenmechanismus eine weitere Stütze gibt.

3. Zur Frage der relativen Geschwindigkeit der einzelnen Reaktionsschritte bei der Photocyanierung homologer Cycloaliphaten

Man muss für die relative Cyanierungsgeschwindigkeit von homologen Cycloaliphaten zwei geschwindigkeitsbeeinflussende Schritte annehmen

$$RH + Cl\bullet \longrightarrow R\bullet + HCl \qquad (1)$$
$$R\bullet + ClCN \rightarrow R\text{-}CN + Cl\bullet \qquad (2)$$

Der Reaktionsschritt (2) zeichnet sich dabei durch einen Übergang eines trigonalen Ringgliedes in ein solches mit tetraedrischer Struktur aus.

α) Relative Reaktivität der C-H-Bindung homologer Cycloaliphaten bei Wasserstoffabstraktion durch Chloratome

G.A.Russel [40] hat Cycloparaffine mit 5,6, 7 und 8 Ringgliedern kompetitiv photochloriert und dabei folgende Unterschiede der relativen Reaktivitäten (R_{rel}) festgestellt:

Kohlenwasserstoffgemisch	R_{rel}
C_5 / C_6	1,03
C_7 / C_6	1,11
C_8 / C_6	1,59

Untersuchungen im hiesigen Arbeitskreis haben die Ergebnisse von Russel in quantitativer Hinsicht nicht bestätigen können.

So ergab sich bei der Photooximierung binärer Kohlenwasserstoffgemische nach Eugen Müller und Mitarbeiter mit Chlor, Stickstoffmonoxyd und Chlorwasserstoff mit nachfolgender

Verseifung der Oximgemische zu den Ketonen und gaschromatographische Bestimmung der Zusammensetzung ein Reaktivitätsverhältnis $C_8 / C_6 = 1,14 \pm 0,07$ und $C_{12} / C_6 = 0,86 \pm 0,08$ gegenüber Chloratomen [41]

Die meines Erachtens zuverlässigsten Werte sind im folgenden für die bis jetzt untersuchten Kohlenwasserstoffe wiedergegeben:

$$C_6:C_8 = 1:1,10$$

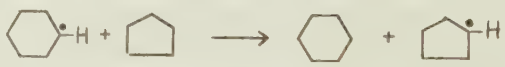
$$C_6:C_{12} = 1:1,04$$

Sie werden erhalten bei der kompetitiven Photooximierung nach dem Nitrosylchlorid/Chlorwasserstoff-Verfahren [42].

Der im Teil IV.a.3. gefundene Kurvenverlauf für die kompetitive Cyanierung von Cyclohexan und Cyclooctan lässt die Vermutung aufkommen, dass bei niedrigen Konzentrationen an Chlorcyan, welches als Radikalfänger für die Cycloalkylradikale fungiert, Radikalstellenübertragungsvorgänge eine Rolle spielen.

Es kann als sicher gelten, dass die Radikalotropie bevorzugt dann auftritt, wenn die erzeugten Kohlenstoffradikale keine Möglichkeit haben, mit einem Radikalfänger zu reagieren. Nach Brook und Glazebrook [43] tritt sie bei der Einwirkung von tert.-Butoxyradikalen auf Gemische von Aliphaten und Alkylaromaten in Erscheinung, da hierbei Deuterium von in der Seitenkette deuteriertem Toluol auf n-Heptan übergeht.

Auch die Mengenverhältnisse der bei der Radiolyse binärer Kohlenwasserstoffgemische aus Cyclopentan und Cyclohexan gebildeten Dimerisierungsprodukte in Abhängigkeit von der Dosisleistung deuten auf einen intermolekularen Wasserstoffübertragungsvorgang [44] hin im Sinne:



Die Richtung der hier angenommenen Radikalotropie ist im Zusammenhang mit der für die kompetitive Cyanierung gefolgerten von besonderem Interesse.

Eine zwanglose Deutung des in Abbildung 6 (Abschnitt IV.a.3.) wiedergegebenen Kurvenverlaufs lässt sich nämlich nur dergestalt geben, dass man eine Radikalstellenübertragung in folgender Weise fordert:

$$R_6\bullet + R_8H \longrightarrow R_6H + R_8\bullet$$

Bei niedrigen Konzentrationen an Chlorcyan haben die gebildeten Cyclohexylradikale noch die Möglichkeit aus den Cyclooctanmolekülen Wasserstoff zu abstrahieren, also zusätzlich Cyclooctylradikale zu bilden, während sie bei Übergang zu höheren Chlorcyankonzentrationen mehr und mehr sofort mit Chlorcyan reagieren. Folglich muss der wahre Reaktivitätswert bei hohen Chlorcyan-Konzentrationen liegen. Durch Einsatz verschiedener Verhältnisse Cyclohexan:Cyclooctan = 1:1 und 1:3 mit einem Chlorcyanzusatz von etwa 70 % wird gezeigt, dass dann keine Änderung des Reaktivitätsverhältnisses eintritt, womit hier eine Radikalotropie ausgeschlossen scheint. Somit ergibt sich der wahre Reaktivitätswert von Cyclooctan: Cyclohexan gegenüber Chloratomen bei dieser Reaktion zu:

$$R_{rel}\ (C_8 / C_6) = 1{,}00 \pm 0{,}10$$

Die Richtung der oben gefolgerten Radikalotropie steht auch in Übereinstimmung mit der den verschiedenen Ringverbindungen innewohnenden Ringspannung (siehe hierzu Abschnitt IV.b.4).

Ein bevorzugtes Verschwinden einer Radikalsorte durch Rekombination ist im Falle der Kettencyanierung ausgeschlossen, da die stationäre Radikalkonzentration dafür nicht ausreichend sein dürfte. Man könnte auch einen Lösungsmitteleffekt annehmen, wonach die Chloratome bei hohen Chlorcyankonzentrationen selektiver werden müssten, was aber durch den Kurvenverlauf in keiner Weise bestätigt werden kann, da sich ja gerade hier die Reaktivitätsverhältnisse dem Wert 1:1 nähern.

Unter Berücksichtigung des voranstehenden sind die Ergebnisse von Russell [40] insofern kritisch zu beurteilen, als er die relativen Reaktivitäten durch Konkurrenzchlorierung gemessen hat, ohne dabei dem Faktor einer Radikalotropie besonderes Gewicht beizumessen. Die durch kompetitive Photooximierung von Cycloalkanen mit dem Nitrosylchlorid/Chlorwasserstoff-Verfahren erhaltenen Ergebnisse [42] bei denen störende Nebenreaktionen und Radikalstellenübertragung ausgeschlossen sein sollen, zeigen weitgehende Übereinstimmung mit dem bei der kompetitiven Photocyanierung erzielten Wert.

Das unerwartete Ergebnis, dass die Reaktivität der Cycloalkane gegenüber Chloratomen gleich oder fast gleich ist, kann nur so gedeutet werden, dass die Chloratome so energiereich und damit so wenig selektiv sind, dass die geringen Unterschiede in der Reaktivität der sekundären C-H-Bindung verschiedener Cycloalkane nicht mehr ins Gewicht fallen [42].

Abschliessend kann man also annehmen, dass für alle homologen Cycloaliphaten der primäre Angriff eines Chloratoms mit gleicher oder fast gleicher Geschwindigkeit erfolgt ebenso wie dies am Beispiel für die Konkurrenzcyanierung von Cyclohexan und Cyclooctan gefunden wird.

β) Reaktivität homologer Cycloaliphaten (C_5-C_{12}) gegenüber Chlorcyan

Die untersuchten Kohlenwasserstoffe des gewöhnlichen und mittleren Ringgebietes zeigen in der Photocyanierungsreaktion sehr erhebliche Unterschiede bezüglich der erzielten Ausbeute an Nitril (siehe Tabelle 3), wobei das Cyclohexan eine Sonderstellung einnimmt.

Tabelle 3.

Abhängigkeit der Ausbeute an Cycloalkylcyanid bei der Photocyanierung homologer Cycloaliphaten unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen

Kohlenwasserstoff	Ausbeute an Cycloalkylcyanid bezogen auf eingesetztes Chlorcyan %
Cyclopentan	9,3
Cyclohexan	22,8
Cycloheptan	2,4
Cyclooctan	5,o
Cyclononan	2,2
Cyclododecan	5,o

Als Ursache für dieses unterschiedliche Verhalten muss man mehrere Faktoren in Erwägung ziehen:

1) verschiedene apparative Gegebenheiten.
2) unterschiedliche UV-Durchlässigkeitsgrenzen der eingesetzten Kohlenwasserstoffe und der gebildeten Cycloalkylcyanide.
3) Reaktivitätsunterschiede der Kohlenwasserstoffe.

ad1) Die Bedingung 1) fällt praktisch nicht ins Gewicht, da man für die ganze Versuchsreihe stets ein- und dieselbe apparative Anordnung verwendet. Auch die nur in äusserst geringem Masse beobachtete Abscheidung harziger Beläge auf dem Lampenkühler, die bei den verschiedenen Kohlenwasserstoffen zu Differenzen zwischen den pro Zeiteinheit eingestrahlten und von der Reaktionslösung absorbierten Lichtquanten führen kann, ist nicht von wesentlicher Bedeutung.

ad2) Unterschiedliche UV-Durchlässigkeitsgrenzen der Kohlenwasserstoffe können durch Verunreinigungen verschiedener Art bedingt sein. Zu nennen sind besonders solche ungesättigter

Natur. Um eine Vorstellung von der Wirksamkeit solcher unerwünschten Beimengen zu erhalten, cyaniert man in vergleichenden Untersuchungen spektralreines Cyclohexan und 1 % Cyclohexen enthaltendes Cyclohexan. Dabei erhält man im letzten Fall eine um 32 % verminderte Ausbeute an Cyclohexylcyanid. Da jedoch sämtliche Kohlenwasserstoffe einer mehrmaligen Reinigung durch Kochen über Natrium und Adsorption an Kieselgel [45] und basischem Aluminiumoxyd, mit Hilfe derer eine bevorzugte Entfernung von Aromaten [x] und Olefinen bzw. Cycloolefinen erzielt wird, unterzogen werden, dürfte eine Beeinflussung der Lichtabsorption durch die genannten Verunreinigungen weitgehend ausscheiden.
Die erzielten Ausbeuten müssen daher zumindest qualitativ die relativen Grössenverhältnisse richtig wiedergeben.

Es wurde bereits früher darauf hingewiesen, dass nach Erreichen einer bestimmten Sättigungskonzentration an Cycloalkylcyanid in einer Reaktionslösung eine weitere Belichtung keine Umsatzsteigerung ergibt. Als Ursache hierfür kann man eine unterschiedliche Lichtabsorption photochemisch wirksamer Strahlen durch die Cycloalkylcyanide annehmen neben anderen, nicht bekannten Faktoren. Eine Messung der UV-Absorptionsspektren von Cyclohexyl- und Cyclooctylcyanid in Cyclohexan hat ergeben, dass das Maximum der UV-Absorption beim Cyclooctylcyanid nur unwesentlich in das langerwellige Gebiet verschoben ist im Vergleich zum Cyclohexylcyanid.

Zu 3) Unter der im voranstehenden Abschnitt IV.b.3. begründeten Voraussetzung, dass Chloratome bei radikalischer Abstraktion von Wasserstoff aus homologen Cycloaliphaten nur

---

x) Die durch das Vorhandensein des aromatischen Kernes bedingte Lichtabsorption im UV-Gebiet muss als Ursache dafür angesehen werden, dass Alkylaromaten photochemisch nicht in dem Masse cyaniert werden wie gesättigte Kohlenwasserstoffe. Hinzu kommt die stark reaktivitätsvermindernde Wirkung des aromatischen Systems auf das Chloratom.

eine geringe Selektivität aufweisen, kann man schliessen, dass eine mit einem Übergang $sp^2 \rightarrow sp^3$ (siehe hierzu den folgenden Abschnitt) verbundene Radikalotropie im Sinne folgender Gleichung

$$R\bullet + Cl\text{-}CN \longrightarrow Cl\bullet + R\text{-}CN$$

den für die unterschiedlichen Ausbeuten an Cycloalkylcyanid verantwortlichen Schritt darstellt, d.h., dass dieser in Bezug auf die relative Cyanierungsgeschwindigkeit homologer Cycloaliphaten als der geschwindigkeitsbestimmende angesehen werden muss.
In diesem Zusammenhang ist es interessant, einen Vergleich mit ionischen Reaktionen anzustellen, bei denen ein Übergang eines trigonalen Ringgliedes in ein solches mit tetraedrischer Struktur vorliegt.

Tabelle 4.

Einfluss der Ringgrösse auf die Geschwindigkeit von Reaktionen mit Übergang eines trigonalen Ringgliedes in ein tetraedrisches.

Zahl der Ringglieder	relative Cyanierungs-geschwindigk.	Cyanhydrin Dissoziations-konstante [46)a)]	Reduktion d.Ketons mit $NaBH_4$ bei 25° [47)]
5	4,2	2,1	38,4
6	10,o	0,1	895
7	1,1	11,5	6,69
8	2,2	86	6,61
9	1,o	17o	0,93
1o	-	zu hoch nicht messbar	3,6
11	-	112	1,1
12	2,3	112	1,1

a) Die Bildungstendenz der Cyanhydrine nach $\dot{C}{=}O + HCN \rightleftarrows \dot{C}\begin{smallmatrix}OH\\CN\end{smallmatrix}$ lässt sich aus der Grösse der Dissoziationskonstanten ersehen.

In qualitativer Hinsicht zeigt also die radikalische Cyanierung eine gewisse Übereinstimmung mit dem Verlauf der Werte bei ionischen Reaktionen (siehe Tabelle 4). Besonders zutage tritt die bei allen Reaktionen vorhandene Sonderstellung des Cyclohexans.
Auffällig ist jedoch eine gewisse Egalisierung der Werte bei der radikalischen Photocyanierung im Vergleich zu den ionischen, was als Ausdruck der allgemeinen Beobachtung angesehen werden kann, wonach Radikalreaktionen vielfach weniger selektiv verlaufen.

Eine theoretische Diskussion der im voranstehenden gefundenen Effekte findet sich im folgenden Abschnitt.

4. Die Bedeutung der Ringspannung für die Reaktivität der Cycloalkane bei der Photocyanierung

Es ist nach den voranstehenden Feststellungen in Abschnitt IVb.3. α und β naheliegend, die unterschiedliche Reaktivität des Chlorcyans gegenüber cycloaliphatischen Kohlenstoffradikalen mit dem besonderen Bau der einzelnen Ringverbindungen in Zusammenhang zu bringen.
Für die folgenden theoretischen Erörterungen wird die Annahme gemacht, dass bei radikalischer Abstraktion eines Wasserstoffatoms von einem Ringkohlenstoff des Cycloaliphaten ein Übergang $sp^3 \longrightarrow sp^2$ stattfindet. Das ist insofern berechtigt, als man durch die Auswertung [48] der durch ^{13}C-Aufspaltung bedingten Hyperfeinstruktur [49] der Elektronenresonanz für eingefrorene Methylradikale eine planare Anordnung der Atome mit sp^2-Hybridisierung findet.
Gewisse Schwierigkeiten ergeben sich hinsichtlich der Unsicherheit des konstellativen Baues der Cycloalkylradikale und der Cycloalkylcyanide. Die heutigen Vorstellungen der konstellativen Veränderungen beim Übergang von reinem Kohlenwasserstoff zum Cycloalkylradikal und die daraus sich

ergebenden energetischen Gesichtspunkte leisten jedoch eine wertvolle Hilfe.

Beim Fünfring haben thermodynamische Berechnungen [50] ergeben, dass das unsubstituierte Cyclopentan wahrscheinlich in einer Reihe von sich ständig abwechselnden, gebuckelten Formen vorliegt. Man kann sich das Molekül mit 4 Kohlenstoffatomen in einer Ebene und dem fünften über oder unter der Ebene vorstellen, dabei wechselt das nur wenig aus der Ebene herausstehende C-Atom ständig. Durch die Abweichung vom ebenen Bau können die Bindungen günstigere Konformationen einnehmen, wodurch die Pitzer-Spannung gesenkt wird. Findet nun ein Wechsel $sp^3 \rightarrow sp^2$ an einem Ringglied statt, so verschwinden von zehn vier annähernd ekliptische Konformationen entsprechend einem Energiegewinn von 4 kcal. Der im Cyclopentan vorhandene Winkel von 108° liegt sehr dicht beim tetraedrischen Wert von 109° 28' was eine nur geringe Bayer Spannung bewirkt. Der bei obigem Übergang zu überwindende Betrag an Bayer-Spannung ist daher im Verhältnis zur nichtklassischen Pitzer-Spannung unbedeutend [51]. Während die Erzeugung des Cyclopentylradikals also unter Energiegewinn abläuft, ist die Weiterreaktion zum Cyclopentylcyanid von der Ausbildung zusätzlicher ekliptischer Konformationen begleitet und damit energetisch ungünstig.

Im allgemeinen findet man beim Cyclohexan und seinen Substitutionsprodukten als bevorzugte Form die Sesselform und bei dieser die äquatoriale Orientierung für den grösseren Substituenten [52]. Von den in der Sesselform des Cyclohexans vorhandenen 12 partiellen Konstellationen sind alle gestaffelt.

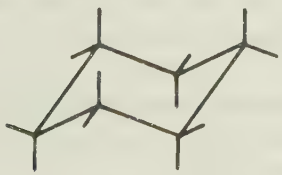


Abbildung 7. Sesselform des Cyclohexans

Tritt jedoch eine Konfigurationsänderung $sp^3 \rightarrow sp^2$ eines der Ringkohlenstoffatome ein, so entstehen zwei ekliptische Konstellationen wie man anhand des Modelles in Abbildung 7 erkennen mag.

Der Übergang eines tetragonalen in ein trigonales Ringglied verläuft daher im Gegensatz zum Cyclopentan unter Energieverbrauch. Der folgende Reaktionsschritt zum Cyclohexylcyanid führt zu einer Beseitigung der ungünstigen Konstellationen und ist daher energetisch begünstigt. Damit kann man eine Erklärung geben für die im Verhältnis zum Cyclopentan etwa doppelt so gross gefundene Cyanierungsgeschwindigkeit des Cyclohexans.

Der steile Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit vom 6- zum 7-gliedrigen und weiter zu den mittleren Ringverbindungen weist auf deren besonders hohe Ringspannung hin, die sich auf mehrere Ursachen zurückführen lässt.

1) die klassische Bayer-Spannung als Folge von Valenzwinkeldeformationen
2) die Pitzer-Spannung, die von der Anhäufung energetisch ungünstiger ekliptischer Konformationen herrührt (konformative Spannung)
3) die durch transanulare Pressung der Wirkungsradien der Wasserstoffatome bewirkte Spannung

Diese drei Beitrage tragen im wesentlichen nach den heutigen Kenntnissen zur Gesamtspannung bei und sind voneinander abhängig.
Im Falle des Cycloheptans dürfte eine gewisse Deformation der Winkel vorliegen, die eine Erniedrigung der Pitzer-Spannung verursacht [55]. Mangels genauer Kenntnisse vom Bau des Cycloheptans ist die Diskussion über dessen Reaktionsfähigkeit sehr erschwert.
Einen genauen Einblick in den Feinbau organischer Materie ermöglicht die Röntgenstrukturanalyse, die in jüngster Zeit

auch auf mittlere Ringverbindungen angewendet worden ist. Da diese Methode gleichzeitig Werte für die Valenzwinkel, die Bindungslängen und die Abstände nicht gebundener Atome zu bestimmen gestattet, kann sie über den genauen konstellativen Aufbau einer cyclischen Molekel und damit über das Zusammenwirken der verschiedenen Spannungsarten Aussagen machen.

Ein Modell, welches für das Cyclooctan verwendet wird, ist die Kronenform. Die Torsionswinkel für die tetraedrischen Ringglieder entsprechen dabei der energetisch ungünstigen Konformation.

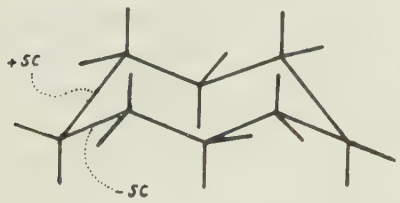


Abbildung 8. Kronenform des Cyclooctans

Die röntgenographischen Untersuchungen [54] haben diese Vorstellungen bestätigt. Wahrscheinlich sollen auch die Valenzwinkel von den energetisch optimalen stark abweichen, daneben treten transanulare Wechselwirkungen im Vergleich zu den 1,3 Wechselwirkungen des Cyclohexans in verstärktem Masse auf. Beim Übergang eines tetragonalen Ringgliedes in ein trigonales verschwinden daher ebenso wie im Falle des Cyclopentans ekliptische Konformationen, was einen Energiegewinn bedeutet. Andererseits ist zu erwarten, dass die im Cyclooctan vermutete Valenzwinkelaufweitung eine im Vergleich zum Cyclopentylradikal erhöhte Bildungstendenz des sp^2-Zustandes beim Cyclooctan bedingt. Addiert man diese zwei Einzelbeträge, die zur Gesamtspannung beitragen, so kann man schon jetzt sagen, dass die Bildung eines Kohlenstoffatoms mit trigonaler

Anordnung beim Cyclooctan mehr begünstigt ist als beim Cyclopentan. Dies führt aber vice versa in unserem Fall zu einer gegenüber dem Cyclopentylradikal verminderten Reaktivität des Cyclooctylradikals.

Die Konstellation des Cyclononans wurde am Hydrobromid des Cyclononylamins bestimmt [55]. Obwohl die meisten partiellen Konstellationen im Cyclononan gestaffelt sind, gibt es darunter einige (5 von 18) nicht extrem ekliptische; der 9-Ring weist demnach eine gewisse Pitzer-Spannung auf.

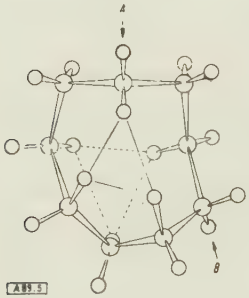


Abbildung 9.

Konstellation des Cyclononans

Die (C-C-C)-Valenzwinkel sind bedeutend grösser als Tetraederwinkel, ihr Mittelwert beträgt 117°, die Bayer-Spannung trägt demnach ebenfalls zur Gesamtspannung des 9-Ringes bei. Keines der 18 vorhandenen Wasserstoffatome ist mit einem anderen äquivalent. Zur praktischen Vereinfachung unterteilt man sie in zwei Arten. 6 Wasserstoffatome im Cyclononan haben eine Lage, die sich durch besonders kleine transanulare Abstände (in Abbildung 9 durch Verbindungslinien gekennzeichnet) auszeichnen, man bezeichnet sie daher als intraanulare und alle anderen als extraanulare. Aus den Modellbetrachtungen ist es wahrscheinlich, dass intraanulare Wasserstoffatome durch grössere Substituenten nicht ersetzt werden können, ohne dass dabei die energetisch günstige Konstellation des Ringes wesentlich geändert wird.

Der Ersatz eines tetraedrischen Ringgliedes durch ein trigonales ergibt eine starke Abnahme der Spannung, besonders wenn es sich um ein Ringglied mit einem intraanularen Wasserstoff handelt. Als treibende Faktoren für diesen energetisch günstigen Übergang muss die Bæyer-Spannung im Verein mit der Pitzer-Spannung erheblich beteiligt sein.

Der Tatsache, dass offenbar der Bæyer-Spannung doch ein erhebliches Gewicht bei der Beurteilung des Reaktionsgeschwindigkeitsverlaufes bei homologen Ringverbindungen beizumessen ist, kommt eine besondere Bedeutung insofern zu, als bei vorliegender Reaktion das intermediäre Auftreten von trigonalen Anordnungen mit den drei Liganden in einer Ebene zu einem Postulat erhoben werden kann.

Das Cyclononylradikal muss daher mit der stark begünstigten ebenen Anordnung an der Radikalstelle verhältnismässig stabil sein, weshalb die Weiterreaktion mit dem Chlorcyan nur sehr langsam verläuft und die geringe Ausbeute an Nitril verständlich ist.

Wegen der "Verschmierung" der Atome durch thermische Bewegung, lassen sich die Bindungslängen und die Valenzwinkel im Cyclododecan nicht sehr genau bestimmen. Keiner der gefundenen Werte ist jedoch verschieden von den normalen. Im Einklang mit thermochemischen Bestimmungen gibt es im Cyclododecan nach röntgenographischer Analyse [56] weder Bæyer- noch Pitzer- Spannung, noch bemerkenswerte transanulare Wechselwirkungen. Diese Befunde stehen in Übereinstimmung mit den eigenen Ergebnissen wonach das Cyclododecan eine Reaktionsgeschwindigkeit zeigt, die mit derjenigen des n-Heptans vergleichbar ist.

Dass die tetraedrische Konfiguration bei radikalischer Substitution in eine ebene Form übergehen kann, zeigt auch die Chlorierung offenkettiger optisch aktiver Verbindungen, bei denen Racemisierung beobachtet wird [57]. Während die ebene

Form am radikalischen Kohlenstoffatom beim Cyclooctyl- und Cyclononylradikal begünstigt erscheint, ist eine solche Anordnung bei Brückenkopfverbindungen aus sterischen Gründen nicht möglich. Daher findet auch die thermische Zersetzung von Diapocamphylperoxyd [58] und Ditriptycylperoxyd [59] nur sehr langsam statt im Verhältnis zu derjenigen der Trialkylacetylperoxyde [59]. Auch ist bekannt, dass sich Triptycen durch Einwirkung von Sulfurylchlorid in Gegenwart von Benzoylperoxyd nicht chlorieren lässt [60].

Zusammenfassend werden noch einmal die theoretischen Gesichtspunkte in Zusammenhang mit den wesentlichen Reaktionsschritten der Photocyanierung homologer Cycloaliphaten gebracht in folgendem Schema:

Zahl d. Ringglieder	RH + Cl• → R• + HCl Pitzer-Spannung beim Übergang tetraedrisch → trigonal	R• + ClCN → RCN + Cl• Pitzer-Spannung beim Übergang trigonal → tetraedrisch	Bayer-Spannung begünstigt
5	Erniedrigung um etwa 4 kcal	Erhöhung	-
6	Erhöhung	Erniedrigung	-
8	Erniedrigung	Erhöhung	trigonale Anordnung
9	Erniedrigung	Erhöhung	trigonale Anordnung
12	-	-	-

Die bei der radikalisch ablaufenden Cyanierung von Cyclohexan beobachtete grosse Reaktionsgeschwindigkeit lässt sich auch mit den theoretischen Anschauungen in Einklang bringen.

Es ist bemerkenswert, dass die Sonderstellung des gesättigten 6-Rings auf dem Gebiet der Umsetzungen mit ionischem Mechanismus in gleicher Weise zutrifft, was man anhand des in Abbildung 1o für verschiedene Reaktionen in halblogarithmischer Darstellung wiedergegebenen Verlaufes der Reaktionsfähigkeit für homologe gesättigte Ringvervindungen erkennen kann.

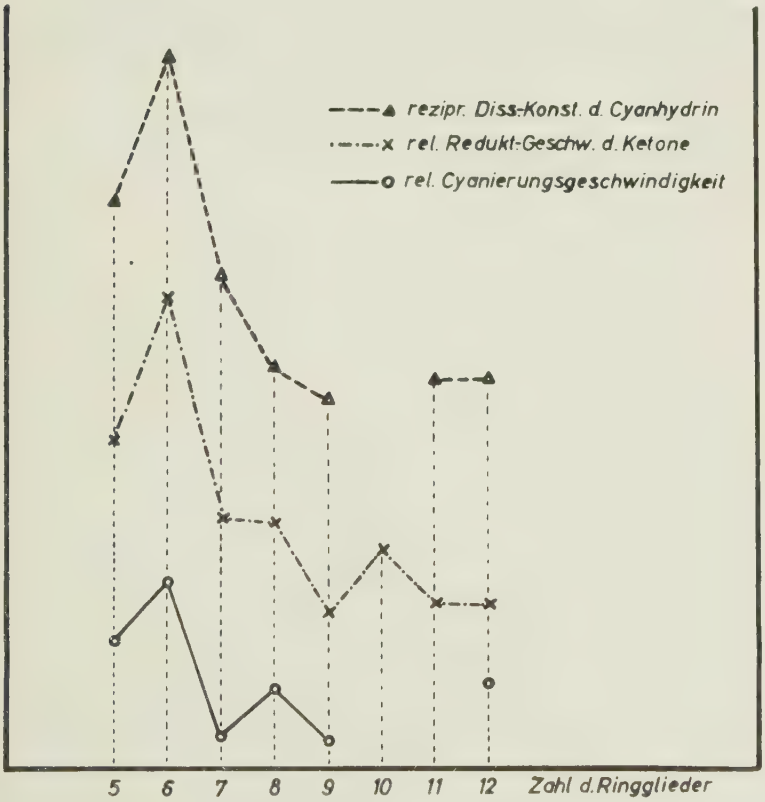


Abbildung 1o. Einfluss der Ringgrösse auf die Geschwindigkeit von Reaktionen mit Übergang eines trigonalen Ringgliedes in ein tetraedrisches (vgl. Tabbelle 4 im voranstehenden Abschnitt)

Auffallend ist auch die bei allen drei Reaktionen vorhandene Mittelstellung des Cyclopentans zwischen dem Cyclohexan und den mittleren Ringen mit ihrer besondere stark herabgesetzten Reaktionsfähigkeit.

Die heutigen Kenntnisse über den Bau von homologen Ringverbindungen gestatten also eine durchaus sinnvolle Interpretaiton der bei der photochemischen Cyanierung gewonnenen Werte für die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten und es scheint, dass für Radikalreaktionen der genannten Art ähnliche Gesetzmässigkeiten gelten wie für ionisch ablaufende Reaktionen.

5. Zusammenfassendes Reaktionsschema der Photocyanierung gesättigter Kohlenwasserstoffe

Start

$Cl\text{-}CN \xrightarrow{h\nu} Cl\bullet + \bullet CN$ Primärradikalbildung ohne

$(Cl\text{-}Cl \xrightarrow{h\nu} 2\ Cl\bullet)$ Zusatz von Radikalbildnern

$CH_3\text{-}CO\text{-}CH_3 \xrightarrow{h\nu} CH_3\dot{C}O + \bullet CH_3$ zusätzliche Initiierung

$CH_3\text{-}CO\text{-}Cl \xrightarrow{h\nu} CH_3\dot{C}O + Cl\bullet$ (Zusatz von Radikalbildnern)

$CH_3\text{-}\dot{C}O \longrightarrow \bullet CH_3 + CO$

Carbonsäuren $\longrightarrow$ Radikale z.B. $\bullet OH$

RH + Primärradikale $\longrightarrow R\bullet$ + Primärradikal - H

Kette

$R\bullet + Cl\text{-}CN \longrightarrow R\text{-}CN + Cl\bullet$

$R\text{-}H + Cl\bullet \longrightarrow R\bullet + HCl$

Abbruch

$Cl\bullet + Cl\bullet \longrightarrow Cl_2$

$Cl\bullet + \bullet CN \longrightarrow Cl\text{-}CN$

$R\bullet + Cl\bullet \longrightarrow R\text{-}Cl$

$R\bullet + \bullet CN \longrightarrow R\text{-}CN$

$R\bullet + R\bullet \longrightarrow R\text{-}R$

$\bullet CN + \bullet CN \longrightarrow (CN)_2$

$\bullet CH_3 + Cl\bullet \longrightarrow CH_3Cl$

$\bullet CH_3 + \bullet CN \longrightarrow CH_3CN$

$\bullet CH_3 + R\bullet \longrightarrow R\text{-}CH_3$

B. Photochemische Cyanierung von gesättigten Äthern mit Chlorcyan.

I. Allgemeine Gesichtspunkte.

Es ist allgemein bekannt, dass gesättigte offenkettige und ringförmige Äther in starkem Masse zu Radikalreaktionen (z.B. Peroxydbildung) neigen. Dieses bevorzugte Eingehen von Radikalreaktionen in α-Stellung zum Sauerstoffatom wird als Folge des +F-Effektes der Äthergruppe erklärt. Die bereits als Dunkelreaktion ablaufende Chlorierung aliphatischer Äther unter Bildung von α-Chloräthern soll nach neueren Untersuchungen von L.Horner und Mitarbeiter [61] als Radikalkettenreaktion angesehen werden. Eine präparative Isolierung der hierbei entstehenden α-Chloräther ist im allgemeinen sehr erschwert, da sie äusserst instabile Verbindungen darstellen und unter reversibler Chlorwasserstoffabspaltung in ungesättigte Verbindungen übergehen. Andererseits ist es sehr schwierig, die Ätherchlorierung bei der Stufe der Monochlorierung festzuhalten.

Solche Erscheinungen erschweren daher die Gewinnung von Aussagen über das Ausmass des vorhandenen +F-Effektes und die für einen radikalischen Mechanismus geforderte Substituierbarkeit der in den verschiedenen Stellungen befindlichen Wasserstoffatome. Ein sicherer Einblick in die Beeinflussung der Reaktionsfähigkeit primärer, sekundärer und tertiärer Wasserstoffatome durch den +F-Effekt des Sauerstoffatoms bei radikalischen Substitutionen steht bis heute noch aus.

Hier bietet sich nun eine Untersuchung dieser Verhältnisse am Beispiel der Photocyanierung gesättigter Äther an.

Das Schwergewicht der Untersuchungen wird zunächst auf die präparative Durchführung der photochemischen Cyanierung unter Erzielung möglichst hoher Ausbeuten gelegt.

II. Allgemeine Arbeitsmethodik.

Die im voranstehenden Abschnitt gewonnenen Erfahrungen bei der Photocyanierung gesättigter Kohlenwasserstoffe werden für die Cyanierung gesättigter Äther übernommen.

a) Durchführung und Aufarbeitung.

Zur Umsetzung belichtet man in der im experimentellen Teil beschriebenen Apparatur ein flüssiges Gemisch des Äthers mit Chlorcyan bei einer Reaktionstemperatur zwischen 10 und 20°. Als Mischungsverhältnis von Chlorcyan: Äther wählt man etwa ein Molverhältnis bei 1:1. Als Strahlungsquelle dient eine Tauchlampe vom Typ S 81 der Firma Quarzlampengesellschaft mbH Hanau mit wassergekühltem Quarzkühler, welche UV-Licht vom Wellenbereich etwa 250 bis 579 Nanometer emittiert.
Zur guten Durchmischung des Reaktionsansatzes wird mit einem schwachen Stickstoffstrom während der Reaktion gerührt. Da Äther vorzügliche Lösungsmittel für Chlorwasserstoff sind, bleibt der während der Belichtung entstehende Chlorwasserstoff im Reaktionsgemisch gelöst. Nach erfolgter Belichtung ist das Reaktionsgemisch gelbbraun gefärbt. In manchen Fällen beobachtet man an der dem Brennzentrum der UV-Lampe gegenüberliegenden Wand einen schwachen Belag. Die Belichtungszeit wird so gewählt, dass man einen etwa 10 %igen Umsatz an Chlorcyan erzielt.

Zur Aufarbeitung wird zunächst unter schwachem Erwärmen das nicht umgesetzte Chlorcyan zusammen mit dem Chlorwasserstoff abdestilliert. Zur vollständigen Entfernung des Chlorwasserstoffs muss man jedoch längere Zeit unter Rückfluss kochen. Nach Abdestillieren des nicht umgesetzten Äthers erhält man durch Fraktionierung im Vakuum ein Äthernitril, das mit mehr oder weniger grossen Mengen an Cyanurchlorid verunreinigt ist. Als Destillationsrückstand hinterbleibt meistens eine beträchtliche Menge eines teerartigen Produktes. Das so verunreinigte Äthernitril wird mit Methanol am Rückflusskühler

einige Minuten gekocht und das überschüssige Methanol abdestilliert. Zur Entfernung der gebildeten Cyanursäure lässt man das verbliebene Produkt über eine Säule mit basischem Aluminiumoxyd laufen und eluiert mit Äther. Nach Abziehen des Äthers und nochmaliger Destillation erhält man dann in manchen Fällen wie z.B. beim Tetrahydropyran und Dioxan ein reines Äthernitril. Für die unangenehmen Erscheinungen der Bildung von Cyanurchlorid und teerartigen Nebenprodukte ist die Gegenwart des Chlorwasserstoffs verantwortlich. Führt man nämlich die Umsetzung unter Zusatz eines gegen Chlorcyan indifferenten chlorwasserstoffbindenden Mittels wie z.B. Natriumhydrogencarbonat durch, das während der Belichtung durch geeignete Massnahmen in Supension gehalten wird, do bekommt man unter völliger Vermeidung obiger Nebenreaktionen sofort nach Abfiltrieren der Festprodukte und Destillation ein analysenreines Äthernitril mit vorzüglicher Ausbeute bezogen auf das umgesetzte Chlorcyan.

In den meisten Fällen wie z.B. beim Diäthyläther, 1,2-Dimethoxyäthan und Tetrahydrofuran war es überhaupt erst durch den Zusatz eines chlorwasserstoffbindenden Mittels möglich, die zu erwartenden Reaktionsprodukte in reiner Form und mit guter Ausbeute zu bekommen.

b) Bestimmung der Ausbeute bezogen auf das umgesetzte Chlorcyan.

Die photochemische Cyanierung von Äthern mit Chlorcyan verläuft nach der folgenden Bruttoreaktionsgleichung

$$R\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}R + Cl\text{-}CN \xrightarrow{h\nu} R\text{-}O\text{-}\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}}\text{-}R + HCl$$

Da jedoch bei allen Reaktionen nur ein Teilumsatz der eingesetzten Reaktionskomponenten erzielt wird, muss man den Gehalt der Reaktionslösung an Chlorcyan ermitteln. Wegen der grösseren Genauigkeit und Schnelligkeit gibt man der zweiten

Methode den Vorrang.
Nach erfolgter Belichtung des flüssigen Reaktionsgemisches lässt man die suspendierten Festprodukte absetzen und entnimmt einen aliquoten Teil der Reaktionslösung, welcher Spuren Wasser, Chlorcyan, nicht umgesetzten Äther und das Äthernitril enthält. Die Reaktionslösung lässt man in vorgelegte 1n Natronlauge einfliessen, die sich in einem Schliffkolben befindet und vorher zusammen mit diesem gewogen wird. Es tritt Umsetzung des Chlorcyans mit der Natronlauge ein gemäss:

$$ClCN + 2\,NaOH \longrightarrow NaOCN + NaCl + H_2O$$

Auch das Äthernitril kann dabei in Spuren verseifen und zu einem Verbrauch an Natronlauge führen. Daher neutralisiert man nun mit 1n Schwefelsäure gegen Phenolphtalein als Indikator und ermittelt das gebildete Cyanat nach Mauguin und Simon [62] indem man eine bekannte Menge Schwefelsäure hinzufügt und etwa eine halbe Stunde am Rückfluss kocht, wobei Umsetzung nach folgender Gleichung eintritt:

$$NaOCN + H_2SO_4 + H_2O \longrightarrow NaNH_4SO_4 + CO_2$$

Das Äthernitril und der entsprechende Äther bleiben dabei unverändert zumal die Säurekonzentration des zu titrierenden Gemisches höchstens 1/10 n an Schwefelsäure ist. Die überschüssige Schwefelsäure titriert man mit 1n Natronlauge gegen Methylorange zurück, dadurch legt man den Umschlagspunkt in den sauren Bereich und eine störende Verseifung von Äthernitril findet nicht statt.
Da ferner das Äthernitril und Chlorwasserstoff in äquivalenten Mengen entstehen müssen, kann man durch Ermittlung des gebildeten Chlorwasserstoffs theoretische und praktische Ausbeute miteinander vergleichen. Der mit dem Natriumhydrogencarbonat zu Natriumchlorid, Wasser und Kohlendioxyd reagierende Chlorwasserstoff kann daher durch Volhard-Titration mit n/10 Silbernitrat bestimmt werden.

III. Photocyanierung offenkettiger Äther bei Gegenwart eines chlorwasserstoffbindenden Mittels.

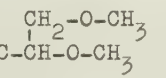
a) Diäthyläther

1892 beobachtete Colson [63] rein zufällig die Entstehung von α-Äthoxy-propionitril neben anderen Produkten bei mehrmonatigem Stehenlassen einer Lösung von 1oo g Chlorcyan in 1,5 Liter Diäthyläther in einem geschlossenen Glasballon am Sonnenlicht. Die UV-Belichtung eines flüssigen Gemisches von 1 Mol absolutem Diäthyläther und 0,82 Mol Chlorcyan ergibt kein einheitliches Produkt. Erst bei Zusatz von Natriumhydrogencarbonat als chlorwasserstoffbindendes Mittel zum Reaktionsansatz kann das der theoretischen Zusammensetzung entsprechende α-Äthoxy-propionitril (n_D^{20} : 1,3986) vom Siedepunkt 129-131° und alkoholähnlichem Geruch erhalten werden in einer Ausbeute von 95 % der Theorie bezogen auf das umgesetzte Chlorcyan. Die Verbindung ist mit Wasser nicht mischbar. Das Produkt wird durch Elementaranalyse und Molekulargewicht identifiziert.
Durch gaschromatographische Vergleichsuntersuchung mit einem auf anderem Wege hergestellten α-Äthoxy-propionitril kann das Produkt bewiesen werden. Eine Umsetzung des Äthernitrils mit alkalischem Wasserstoffperoxyd ergibt das α-Äthoxy-propionsäureamid, eine farblose kristalline Substanz vom Schmelzpunkt: 61-63°.

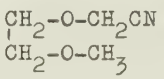
b) 1,2-Dimethoxy-äthan

In analoger Weise wie im vorhergehenden Fall wird durch Belichtung von 1 Mol 1,2-Dimethoxy-äthan und 0,77 Mol Chlorcyan bei Gegenwart von Natriumhydrogencarbonat ein flüssiges Gemisch der zwei möglichen Isomeren vom Siedebereich 68-78°/11 Torr erhalten in einer Ausbeute von 91 % der Theorie bezogen auf das umgesetzte Chlorcyan. Die zwei möglichen

Isomeren 1,2-Dimethoxypropionitril und 1-Methoxy-2-hydroxyacetonitriläthan sind in der Literatur noch nicht beschrieben. Durch gaschromatographische Analyse des Isomerengemisches kann jedoch das Vorliegen von zwei Komponenten eindeutig bewiesen werden. Eine gemäss den zu erwartenden Siedepunktsfolgen entsprechende Zuordnung der zwei Peaks zu den möglichen Isomeren ergab folgende Zusammensetzung des erhaltenen Gemisches:



53,1 %



46,9 %

Elementaranalyse und Molekulargewicht bestätigen die theoretisch erwarteten Werte.

c) Diskussion der Ergebnisse.

Das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten der verschiedenen Wasserstoffatome bei der Chlorierung von Aliphaten ist nach den Untersuchungen von H.B.Hass und Mitarbeiter [16] wie folgt:

primär:sekundär:tertiär = 1 : 3,25 : 4,43

Man kann diese Reaktivitätsunterschiede mit Hilfe der Existenz verschiedener Elektronendichten am Substitutionsort erklären.

Das Chloratom mit seinem Elektronenseptett ist bestrebt, ein Oktett zu erreichen und wird folglich stets zum Ort höherer Elektronendichte bevorzugt hingezogen entsprechend der für Radikalreaktionen gültigen Anti-Markownikoff-Regel [24].
Voraussetzung ist jedoch, dass man eine Selektivität der Chloratome bei Abstraktion primär und sekundär gebundener Wasserstoffatome als Folge unterschiedlicher Bindungsenergien weitgehend ausschliesst. Untersucht man nun geeignete Äther, so muss man berücksichtigen, dass eine weitere erhebliche Steigerung der Elektronendichte in Nachbarschaft zum Sauerstoffatom vorliegt.

Beim Diäthyläther sind rein theoretisch zwei isomere Monosubstitutionsprodukte möglich. Die Praxis zeigt jedoch, dass nur das sekundäre Nitril erhalten wird. Obiges für die Kohlenwasserstoffe anzutreffende Reaktivitätsverhältnis ist aber hier insofern nicht mehr gültig, als eine bevorzugte Aktivierung der α-Stellung vorliegt, wodurch die ohnehin schon geringere Reaktivität der primären Wasserstoffatome praktisch vollkommen zurücktritt gegenüber den sekundären.

Beim 1,2-Dimethoxy-äthan hingegen hat man sowohl eine Aktivierung von primären als auch von sekundären Wasserstoffatomen. Die relative Reaktivität der primären zu den sekundären Wasserstoffatomen, die beide durch den Äthersauerstoff aktiviert sind, ergibt sich aus der gaschromatographischen Zusammensetzung des Isomerengemisches und der Zahl der Reaktionsgelegenheiten zu

primär : sekundär = 1 : 1,69

Es wird also eine erhebliche Annäherung der Reaktionsfreudigkeit von aktivierten primären und sekundären Wasserstoffatomen bei radikalischer Abstraktion durch Chloratome beobachtet, entsprechend der theoretischen Erwartung.

IV. Photocyanierung cyclischer Äther bei Gegenwart eines halogenwasserstoffbindenden Mittels.

a) Allgemeines

Von entscheidender Bedeutung für die Photocyanierung gesättigter Heterocyclen ist die Beständigkeit des Ringsystems gegen Chlorcyan. So erleiden N-haltige gesättigte Ringsysteme eine sehr schnell verlaufende Ringspaltung nach J.v.Braun [64]. Beim Einleiten von Chlorcyan in N-Methylpiperidin tritt eine explosionsartige Reaktion ein unter Bildung von Cyanamid. Bei der Einwirkung von Chlorcyan auf Tetrahydrothiophen wird

ebenfalls eine Ätherspaltung beobachtet in dem Sinne, wie sie bereits bei aliphatischen Thioäthern mit Bromcyan erhalten worden ist und auch für cyclische Thioäther postuliert wurde [65]:

$$+ \; ClCN \longrightarrow Cl\text{-}(CH_2)\text{-}_4SCN$$

Gesättigte O-haltige Heterocyclen sind dagegen gegen Chlorcyan unter Ausschluss von UV-Licht beständig. Man kann beispielsweise 1,4 Dioxan einer längeren Behandlung mit Chlorcyan bei diffusem Tageslicht und schwach erhöhter Temperatur unterziehen, ohne danach irgenwelche Reaktionsprodukte isolieren zu können.

b) 1,4-Dioxan

Das Dioxan ist ein cyclischer Äther, in welchem nur je zwei Kohlenstoffatome miteinander unmittelbar verknüpft sind [x]. Dadurch befindet sich jedes Kohlenstoffatom in Nachbarschaft zu einem Äthersauerstoffatom. Jede Monosubstitution am Dioxanmolekül ergibt daher einen α-substituierten Äther. Es ist ferner bekannt, dass nur solche Substitutionsreaktionen bei denen eine Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung zwischen Substituent und Dioxanring hergestellt wird, sehr stabile Verbindungen ergeben.

Bei Belichtung eines flüssigen Gemisches von 1,4-Dioxan und Chlorcyan in etwa molarem Verhältnis erhält man nach Aufarbeitung das bereits beschriebene 1,4-Dioxanyl-cyanid in einer Ausbeute von 54 % der Theorie bezogen auf das umgesetzte

---

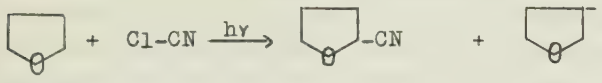
x) Das Dioxan liegt in dampfförmiger und flüssiger Phase stets in der Sesselform vor. Die Sauerstoffatome nehmen den weitesten Abstand ein, so wie es aufgrund der Abstossung ihrer Dipole zu erwarten ist.

Chlorcyan. Als Nebenprodukt entsteht ein beträchtlicher Teil eines teerartigen, nicht destillierbaren Rückstandes. Arbeitet man aber in Gegenwart einer für die Bindung des entstehenden Chlorwasserstoffs ausreichenden Menge an Natriumhydrogencarbonat, so erhält man ein analysenreines 1,4-Dioxanylcyanid vom Siedepunkt: 87-88°/1o Torr und n_D^{2o} : 1,4456 mit 96-%iger Ausbeute (bezogen auf das umgesetzte Chlorcyan). Nennenswerte Mengen an Nebenprodukt können nicht isoliert werden. Elementaranalyse und Molekulargewicht stimmen mit der angenommenen Verbindung überein. Durch Verseifung des Nitrils mit verdünnter Natronlauge erhält man nach Umkristallisieren aus Tetrachlomethan die 1,4-Dioxancarbonsäure in farbloser kristalliner Form vom Schmelzpunkt: 179°.
Mit aus Monochlordioxan durch Kochen mit Silbercyanid erhaltenem Nitril und der durch analoge Verseifung hergestellten Carbonsäure [66] erhält man keine Schmelzpunktsdepression.

c) Tetrahydrofuran

Man könnte daran denken, die Photocyanierung ähnlich der Chlorierung des Tetrahydrofurans auszuführen. Zur Erzielung hoher Ausbeuten an 2,3-Dichlor-tetrahydrofuran, legt man dieses vor und lässt unter gleichzeitigem Einleiten von Chlor Tetrahydrofuran zutropfen.
Dadurch kann man nach W.Reppe und Mitarbeitern [67] die durch Chlorwassersotff bedingte Ringspaltung des Tetrahydrofurans weitgehendst vermeiden. Eine Übertragung dieser Arbeitsweise auf die Photocyanierung ist nicht möglich. Es liegt daher ein zwingender Grund vor, ein chlorwasserstoffbindendes Mittel zu verwenden, da in Abwesenheit eines solchen in erheblichem Masse Nebenreaktionen stattfinden und die Trennung des erhaltenen Reaktionsgemisches grosse Schwierigkeiten bereitet.
Die UV-Belichtung eines flüssigen Gemisches von Tetrahydrofuran und Chlorcyan in Gegenwart von Natriumhydrogencarbonat ergibt ein Gemisch der zwei möglichen Isomeren vom Siedebereich: 68-71° / 12 Torr mit einer Ausbeute von 92 % der

Theorie bezogen auf das umgesetzte Chlorcyan.



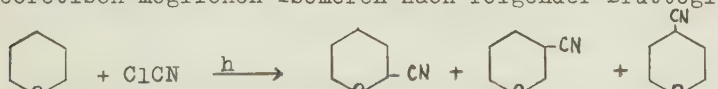
I 90,7 %

II 9,2 %

Elementaranalyse und Molekulargewicht stimmen mit den theoretisch erwarteten Werten überein. Die gaschromatographische Analyse des Isomerengemisches beweist die Existenz von zwei Komponenten in obigen Anteilen. Die Herstellung von 1-Cyanotetrahydrofuran durch Wasserabspaltung aus dem entsprechenden Carbonamid nach C.L.Wilson [68] und gaschromatographischen Vergleich zeigt das Vorliegen der Verbindung I. Das 2-Cyanotetrahydro-furan ist in der Literatur noch nicht beschrieben.

d) Tetrahydropyran

Im Tetrahydropyran ist eine unterschiedliche Aktivierung der in α, β und γ-Stellung gebundenen sekundären Wasserstoffatome zu erwarten. Durch photochemische Umsetzung von etwa molaren Mengen an Tetrahydropyran und Chlorcyan bei Gegenwart von Natriumhydrogencarbonat erhält man ein Gemisch der drei theoretisch möglichen Isomeren nach folgender Bruttogleichung:



I 84,4% II 10,1% III 5,1%

Der Siedepunkt des Isomerengemisches liegt zwischen 76-92°/13 Torr. Das Molekulargewicht und die Elementaranalyse stimmen mit den theoretisch erwartenden Werten überein. Die Nitrilbande im IR-Spektrum ist von äusserst geringer Intensität. Nach den Angaben von Bellamy [69] bewirkt aber der Einbau eines Sauerstoffgruppe in das Molekül einen Rückgang der

C≡N-Absorptionsintensität in bemerkenswertem Ausmass. Der Effekt ist noch grösser wenn die sauerstoffhaltige Gruppe an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden ist wie die Nitrilgruppe. Die Ausbeute an isomeren Nitrilen beträgt 95 % der Theorie bezogen auf das umgesetzte Chlorcyan. Zum Nachweis des Vorliegens von α-Cyan-tetrahydropyran im Isomerengemisch wird dieses einer alkalischen Verseifung mit verdünnter Natonlauge unterworfen. Unter den angewandten Bedingungen tritt lediglich eine Verseifung der zum Sauerstoff α-ständigen Cyangruppe ein, wobei Tetrahydropyran-α-carbonsäure vom Siedepunkt 81° / 0,2 Torr erhalten wird.
Durch gaschromatographische Analyse des Reaktionsgemisches kann eine saubere Auftrennung in 3 Komponenten erzielt werden, von denen die erste mit Hilfe eines Vergleichspräparates identifiziert werden kann. α-Cyan-tetrahydropyran erhält man durch Anlagerung von Chlorwasserstoff an Dihydropyran und Umsetzung des erhaltenen 2-Chlor-tetrahydropyrans mit Silbercyanid in Äther [66]. Die zwei restlichen Komponenten, die zu einem sehr geringen Anteil enthalten sind, lassen sich entsprechend ihrer Siedepunktsfolge zuordnen. Danach entspricht der zweite Peak dem 3-Cyano-tetrahydropyran und der dritte dem 4-Cyano-tetrahydropyran.

e) Diskussion der Ergebnisse

Die Photocyanierung der cyclischen Äther zeigt eindeutig, dass nicht nur Substitution α-ständiger Wasserstoffatome sondern auch weiter entfernt vom Sauerstoff gebundener noch stattfindet. Ein Vergleich der relativen Reaktivität α, β bzw. γ-ständiger Wasserstoffatome im Tetrahydrofuran und Tetrahydropyran ergibt sich aus der prozentualen Isomerenverteilung. Beide Zahlenreihen in Tabelle 5 sind miteinander vergleichbar.
Man kann sehr deutlich erkennen, dass der statistische Effekt, wonach das Chloratom in sämtlichen Stellungen gleichberechtigt

angreifen müsste bei radikalischer Abstraktion, durch den in starkem Masse vorhandenen induktiven Effekt weitgehend überspielt wird.

Tabelle 5.

Relative Reaktivität verschieden gebundener sekundärer Wasserstoffatome gegenüber Chloratomen in cyclischen Äthern.

Stellung	Tetrahydrofuran	Tetrahydropyran
α	17,7	16,5
β	1,8	1,9
γ	-	1,0

Ein steiler Abfall des induktiven Einflusses ist jedoch bereits bei den β-ständigen Wasserstoffatomen festzustellen, der bei den γ-ständigen noch etwas mehr zutage tritt. Man kann daher cum grano salis sagen, dass der durch das Sauerstoffatom bedingte +F-Effekt sich im wesentlichen durch eine Erhöhung der Elektronendichte am benachbarten Kohlenstoffatom auszeichnet. Dieser Schluss steht in guter Übereinstimmung mit den bisherigen Anschauungen über die Reichweite des induktiven Effektes.

V. Zur Frage des Reaktionsmechanismus.

Die Bildung der Nitriläther aus den entsprechenden gesättigten Äthern und Chlorcyan unter Mitwirkung von UV-Licht lässt auf das Vorliegen eines radikalischen Mechanismus schliessen.

Man muss für die photochemische Primärreaktion mehrere Möglichkeiten in Erwägung ziehen. Besonders in Frage kommt die bereits bei den gesättigten Kohlenwasserstoffen

besprochene Photolyse von Chlorcyan bzw. von Chlor.

$$Cl\text{-}CN \xrightarrow{h\nu} Cl\bullet + \bullet CN$$

$$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2\ Cl\bullet$$

Die daraus entstandenen Radikale können dann eine Abstraktion von Wasserstoffatomen aus dem Äther bewerkstelligen, wobei die α-Stellung in starkem Masse bevorzugt wird. Andererseits kann man daran denken, dass eine primäre Radikalbildung dadurch zustande kommt, dass im Sinne der von K.Pfordte [70] beobachteten intramolekularen Dehydrierung von Äthern bei UV-Belichtung eine intermediäre Bildung von kurzlebigen Kohlenstoffradikalen zustande kommt.
Die darauf folgende Radikalotropie ist auch hier wahrscheinlich am α-ständigen Kohlenstoffatom in starkem Masse energetisch begünstigt:

$$R_1\text{-}O\text{-}\dot{C}H\text{-}R_2 + ClCN \longrightarrow R_1\text{-}O\text{-}\underset{CN}{CH}\text{-}R_2 + Cl\bullet$$

Durch diese Kettenreaktion können also immer wieder Chloratome entstehen und so die Reaktionskette in Gang halten. Man beobachtet also, dass der elektropositive Cyanrest des Chlorcyans bei der Radikalotropie bevorzugt an das radikalische Kohlenstoffatom gebunden wird. Die Frage des Mechanismus der Radikalotropie lässt sich hier in analoger Weise wie bei den gesättigten Kohlenwasserstoffen beantworten (Abschnitt IV.b.1.).

Als Abbruchreaktionen müssen die bereits bei den gesättigten Kohlenwasserstoffen (Abschnitt IV.b.1.) genannten in Erwägung gezogen werden.

C. Zusammenfassung

Unter Mitwirkung von UV-Licht geeigneter Wellenlänge lässt sich das Pseudohalogen Chlorcyan mit gesättigten Kohlenwasserstoffen zur Umsetzung bringen. Man erhält dabei in vorzüglicher Ausbeute (bezogen auf das umgesetzte Chlorcyan) Nitrile gesättigter aliphatischer und cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffe. In analoger Weise entstehen Nitrile gesättigter offener oder cyclischer Äther aus den entsprechenden Äthern und Chlorcyan unter Bestrahlung mit UV-Licht.
Zur Erzielung guter Ausbeuten (bezogen auf das eingesetzte Chlorcyan und die eingestrahlte Lichtenergie) ist es empfehlenswert, ein flüssiges Gemisch aus Chlorcyan und dem Kohlenwasserstoff oder dem Äther von etwa molarer Zusammensetzung bei Zimmertemperatur mit UV-Licht zu bestrahlen. Im Falle der Äther erhält man besonders reine Produkte mit sehr hohen Ausbeuten wenn man den sich bildenden Chlorwasserstoff durch Zusatz eines chlorwasserstoffbindenden Mittels sofort beseitigt. Bevorzugt werden dabei beständige α-monosubstituierte Äther erhalten, daneben entstehen in geringem Masse die anderen theoretisch möglichen Isomeren. Auch beobachtet man eine starke Annäherung der Reaktivität von primär und sekundär gebundenen Wasserstoffatomen bei Aktivierung durch nachbarständigen Äthersauerstoff gegenüber dem Angriff von Chloratomen im Verhältnis zu reinen Kohlenwasserstoffen, wo die Hass'sche Regel Gültigkeit besitzt. Der Spektralbereich des bei der Photocyanierung wirksamen Lichtes erstreckt sich von etwa 200-500 nm, für eine gute präparative Durchführung der Reaktion ist jedoch UV-Licht der Wellenlänge unterhalb von etwa 300 nm notwendig wegen seiner besonders grossen photochemischen Wirksamkeit. Anstatt die Reaktion durch photochemische Spaltung von Chlorcyan bzw. dem darin enthaltenen Chlor zu initiieren, ist es daneben möglich, durch gesonderten Zusatz geringer Mengen von im längerwelligen Bereich

als Chlorcyan absorbierenden Radikalbildnern wie z.B. carbonylgruppenhaltigen Verbindungen, eine Steigerung der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit der Umsetzung von Chlorcyan mit Kohlenwasserstoffen in einem Masse zu erreichen, das dem Vorliegen einer Kettenreaktion entspricht.
Die unterschiedliche Reaktionsfahigkeit von homologen Cycloaliphaten bei Umsetzung mit Chlorcyan lässt sich mit den heutigen Kenntnissen über den Bau der Ringsysteme unter Heranziehung der einzelnen Reaktionsschritte in Einklang bringen. Durch kompetitive Photocyanierung von Cyclohexan und Cyclooctan ergibt sich im Verein mit den Ergebnissen anderer Autoren, dass der Angriffe von Chloratomenan Cycloaliphaten unter Abstraktion von Wasserstoff für die verschiedengliedrigen Ringe mit gleicher oder fast gleicher Geschwindigkeit abläuft.
Eine qualitative Übereinstimmung der Reaktionsfahigkeit verschiedener Cycloaliphaten bei der radikalisch ablaufenden Photocyanierung mit ionisch verlaufenden Umsetzungen, bei denen ein Übergang eines trigonalen Ringgliedes in ein solches mit tetraedrischer Struktur vorliegt, wird beobachtet. Besonders auffällig ist dabei die Sonderstellung des Cyclohexans. Das Cyclopentan liegt in seiner Reaktionsfähigkeit stets zwischen dem Cyclohexan und den mittleren Ringen, die eine besonders grosse Reaktionsträgheit aufweisen, während das Cyclododecan mehr in Richtung der aliphatischen Kohlenwasserstoffe tendiert. Beim n-Heptan erhält man durch Cyanierung ein Gemisch der theoretisch möglichen Stellungsisomeren.

Zusammenfassend lässt sich die radikalisch ablaufende Photocyanierung auch im Verein mit einer aktinometrischen Abschätzung der Quantenausbeute als Kettenreaktion mit im Verhältnis zur Photochlorierung wesentlich geringerer Kettenlänge auffassen, wobei die intermediär gebildeten Kohlenstoffradikale mit dem Chlorcyan eine unter Nitrilbildung einseitig verlaufende Radikalotropie eingehen.

Experimenteller Teil

A. Photocyanierung gesättigter Kohlenwasserstoffe

I. Über das Arbeiten mit Chlorcyan

Vorsichtsmassnahmen

Alle Arbeiten mit Chlorcyan sind so auszuführen, dass es nicht in die Atemluft gelangen kann. Die physiologischen Eigenschaften des Chlorcyans sind sehr ähnlich denen der Blausäure, wobei das Chlorcyan noch zusätzliche chronische Vergiftungen der Atemwege und der Augen hervorruft, dagegen hat es den Vorteil, dass geringste noch verhältnismässig unschädliche Mengen in der Luft sich durch einen starken Reiz der Augen und der oberen Atemwege bemerkbar machen [71].

Arbeiten mit Chlorcyan aus Bomben

Das Arbeiten mit Chlorcyan im Laboratorium gestaltet sich am einfachsten durch Verwendung der im Handel erhältlichen Chlorcyan-Bomben, in denen sich das Chlorcyan in flüssigem Zustand befindet. Einige physikalische Daten des Chlorcyans sind im folgenden wiedergegeben:

Siedepunkt bei Atmosphärendruck	13 °
Schmelzpunkt bei Atmosphärendruck	-6,5 °
Dampfdruck bei	0° 445 Torr

Bei rascher Entnahme von Chlorcyangas wird die Temperatur der Stahlflasche so stark erniedrigt, dass diese äusserlich bereift und die Gasentwicklung infolge der starken Abkühlung fast aufhört. Es ist in diesem Falle zweckmässig, die Bombe mit warmem Wasser zu berieseln oder sie in ein Gefäss mit warmem Wasser zustellen.
Das in Stahlflaschen erhältliche Chlorcyan ist im allgemeinen

sehr rein (99 - 1oo %ig)[72]. Es enthält als mögliche Verunreinigung etwa 0,1 - 0,2 % freies Chlor, daneben Blausäure, Kohlendioxyd und Spuren Feuchtigkeit (unter 0,1 %).
Zur Trocknung lässt man das Chlorcyan durch mit Phosphorpentoxyd oder mit Calciumchlorid beschickte Trockentürme strömen.

Materialfragen

Im allgemeinen sind hier die für das Arbeiten mit Chlor angegebenen Werkstoife zu verwenden. Für die Verbindung von Rohren verwendet man daher zweckmässig Schläuche aus Polyvinylchlorid. Ein gegen Chlorcyan widerstandsfähiges Schmiermittel ist Siliconfett.

Dosierung von Chlorcyan

Zur Aufbewahrung kleiner Mengen an Chlorcyan eignet sich am besten ein graduiertes Schlenkrohr von etwa 100 cm^3 Inhalt mit Schliffkappe und Glashahn.
Zum Einkondensieren des Chlorcyans kühlt man das Schlenkrohr in einem Dewar-Gefäss auf -7o°, setzt einen Intensivrückflusskühler mit Calciumchloridrohr auf, der mit Methanol von -30° aus einer Kühlmaschine gespeist wird und lässt das Chlorcyan aus der Bombe durch Öffnen des Nadelventils über einen Trockenturm und eine mit Paraffinöl gefüllte Waschflasche durch den geöffneten Glashahn einströmen. Ein so gefülltes und verschlossenes Schlenkgefäss kann wochenlang in einer Tiefkühltruhe aufbewahrt werden. Durch Wägung des Schlenkgefässes vor und nach dem Eingasen einer bestimmten Chlorcyanmenge in das Reaktionsgefäss, lässt es sich sehr genau dosieren.

II. Allgemeines zur Photocyanierung gesättigter Kohlenwasserstoffe in flüssiger Phase

a) Apparatives [x]

Die Untersuchung der Einwirkung von Chlorcyan auf gesättigte Kohlenwasserstoffe lässt sich mit der von Eugen Müller

[x] Zur Erzielung von vergleichbaren Ausbeutewerten bei Reihenversuchen, wo nur ein Versuchsparameter geändert wird, ist es unumgänglich notwendig, stets die gleiche Apparatur zu verwenden, wodurch eine gleiche Sichtdicke der absorbierenden Reaktionslösung gewährleistet ist.

D.Fries und H.Metzger [73] beschriebenen Begasungsapparatur aus Jenaer Glas von 2,5 mm Dicke durchführen. Zur Belichtung des Reaktionsgemisches dient eine Quecksilberhochdruckdampflampe vom Typ S 81 der Firma Quarzlampengesellschaft mbH Hanau mit wassergespeistem doppelwandigem Quarzkühler, die mittels eines dichten Gummistopfens in das zylinderförmige Reaktionsgefäss eingesetzt wird. Am seitlich angeschmolzenen Gasauslass ist über einen Hülsenschliff NS 14,5 ein etwa 30 cm langer mit Methanol von -30 °C aus einer Kühlmaschine gespeister Intensivrückflusskühler mit Calciumchloridrohr aufgesetzt. Am unteren Ende der Begasungsapparatur, welche ein Fassungsvermögen von 150 ml hat, befindet sich ein gut eingeschliffener Hahn zum Ablassen der Proben, dicht darüber eine eingeschmolzene Jenaer Glasfritte G 1 und ein Thermometerfinger. Die Zuleitung des Chlorcyans erfolgt über gut sitzende Polyvinylchloridschläuche. Alle Schliffteile sind mit Silikonfett (Wacker AG. Burghausen) gedichtet.

b) Methodisches

Die mit einem schwarzen Pappkarton geschützte Begasungsapparatur wird mit einer entsprechenden Menge des zu untersuchenden Kohlenwasserstoffs gefüllt und die vorgesehene Menge an Chlorcyan eingegast. Durch einen kräftigen Kühlstrom sorgt man dafür, dass die Temperatur des Reaktionsgutes zwischen 10 und 20° bleibt. Danach spült man das flüssige Reaktionsgemisch mit einem Stickstoffstrom und schaltet nach etwa 30 Minuten die Tauchlampe ein. Ist die Turbulenz des Reaktionsgemisches durch den entstehenden Chlorwasserstoff nicht ausreichend, so leitet man weiterhin Stickstoff durch. Um etwa entweichendes Chlorcyan zurückzuhalten wird das entweichende Gas über einen bei -30° gehaltenen Intensivrückflusskühler geführt und das Kondensat so grösstenteils in den Reaktionsraum zurückgeführt. Nach der festgelegten Belichtungszeit wird das Reaktionsgemisch in einen Zweihalskolben abgelassen. Das nicht umgesetzte Chlorcyan wird abdestilliert und

in einer Kühlfalle, die auf -70° gekühlt ist, kondensiert. Die letzten Reste Chlorcyan werden mit einem Stickstoffstrom bei Siedehitze ausgetrieben. Man kann aber auch die Reaktionslösung mit 2n Natronlauge schütteln, mit Wasser waschen und mit Natriumsulfat trocknen. Dannwird der nicht umgesetzte Kohlenwasserstoff abdestilliert und zuletzt das Nitril im Vakuum.

c) Stoffbilanz

Zur Berechnung der Ausbeute an Nitril bezogen auf das umgesetzte Chlorcyan ermittelt man den Chlorcyan-Gehalt der Reaktionslösung nach erfolgter Belichtung. Dazu kann man entweder das nicht umgesetzte Chlorcyan abdestillieren und wiegen oder eine quantitative Bestimmung nach Ch.Mauguin u. L.I.Simon [62] vornehmen. Der letzteren Methode ist wegen der grösseren Genauigkeit der Vorzug zu geben.
Vor der Probennahme leitet man zur guten Durchmischung des Reaktionsansatzes durch den unteren Hahn des Reaktionsgefässes Stickstoff.
Etwa 1 g der Reaktionslösung wiegt man in vorgelegte ausreichende Menge 1n Natronlauge in einem Schlifferlenmeyer ein und schüttelt gut durch. Dann wird gegen Phenolphathalein als Indikator bis zu dessen Entfärbung mit 1n Schwefelsäure titriert. Das aus dem Chlorcyan entstandene Natriumcyanat wird mit überschüssiger Schwefelsäure 30 Minuten unter Rückfluss gekocht und die nicht verbrauchte Schwefelsaure nach dem Abkühlen mit 1n Natronlauge gegen Methylorange zurücktitriert. Aus der verbrauchten Menge an 1n Schwefelsäure lässt sich der Chlorcyangehalt der Reaktionslösung berechnen. Das während der Belichtung mitgerissene und im Rückflusskühler gefrorene Chlorcyan wird mit 1n Natronlauge quantitativ ausgespült und in analoger Weise titriert.
Aus der verbrauchten Menge an 1n Natronlauge abzüglich der für die Umsetzung mit dem Chlorcyan zum Cyanat verbrauchten Menge lässt sich der Chlorwasserstoffgehalt der Reaktionslösung ermitteln.

Der während der Belichtung zusammen mit dem Stickstoffstrom durch den Rückflusskühler entweichende Chlorwasserstoff kann durch Einleiten in überschüssige 1n Natronlauge gebunden und durch Rücktitration mit 1n Schwefelsäure oder Salzsäure bestimmt werden. Durch Addition obigen in der Reaktionslösung verbliebenen Chlorwasserstoffs ergibt sich die gesamte entwickelte Menge an Chlorwasserstoff.

III. Einwirkung von Chlorcyan auf Cyclohexan

a) ohne Zusatz

Das zur Umsetzung verwendete Cyclohexan wird über Natriumdraht destilliert.
Tabelle 1 zeigt die durch Belichtung flüssiger Gemische von Chlorcyan und Cyclohexan (n_D^{20}: 1,4263) mit einer Lampe vom Typ S 81 in den angegebenen Molverhältnissen bei 15-20° erhaltenen Ausbeuten an Cyclohexylcyanid. Während der einstündigen Belichtungszeit beobachtet man am Gasauslass mit Ammoniak eine starke Chlorwasserstoffentwicklung, die nach etwa 45 Minuten erheblich nachlässt. Die Reaktionslösung trübt sich bei Belichtung schon sehr bald mit einem gelbbraunen Trübungsprodukt nicht bekannter Zusammensetzung, dessen Menge jedoch sehr gering ist. Nach erfolgter Belichtung zeigt die dem Brennzentrum gegenüberliegende Wand des Quarzkühlers einen braunen Belag.

Tabelle 1

Abhängigkeit der Ausbeute an Cyclohexylcyanid vom Molverhältnis Cyclohexan/Chlorcyan

Chlorcyan		Cyclohexan		Cyclohexylcyanid	Destillationsrückstand
g	Mol	g	Mol	g	g
36,6	0,6	1o9	1,2	4,3	0,5
61,o	1,o	84	1,o	1o,3	0,5
85,4	1,4	58,8	0,7	9,6	0,5
122	1,83	52,0	0,61	7,1	0,7

Zur Aufarbeitung wird zunächst das nicht umgesetzte Chlorcyan destillativ entfernt und dann mit 2n Natronlauge ausgeschüttelt die um letzten Reste an Chlorcyan und Chlorwasserstoff zu entfernen. Danach wird mit Natriumsulfat getrocknet.
Zuletzt wird das Cyclohexylcyanid über eine Vigreux-Kolonne destilliert. Als Destillationsrückstände verbleiben dunkelbraune Öle, die überwiegend aus Cyclohexylcyanid bestehen.

Das Cyclohexylcyanid destilliert beim Siedepunkt: 67°/12 Torr als wasserklare Flüssigkeit über (n_D^{20} : 1,4512), sein Geruch ähnelt dem von bitteren Mandeln [74]. Bei Einsatz molarer Mengen der Reaktionskomponenten erhält man das Cyclohexylcyanid mit einer Ausbeute von 96 % der Theorie bezogen auf das umgesetzte Chlorcyan. Durch Titration nach vorstehend genanntem Verfahren findet man, dass auf 0,094 Mole an erhaltenem Cyclohexylcyanid 0,095 Mole Chlorwasserstoff entstehen, die Reaktion also praktisch in stöchiometrischem Verhältnis abläuft.
Die Elementaranalyse des Nitrils ergibt folgende Werte:

$C_7H_{11}N$(109,0) Ber. C 77,15% H 10,09% N 12,84 %
Gef. C 76,84% H 9,99% N 12,61 %

Mol.-Gew. 109,5
(in Benzol)

Einwaage: 3,470 mg 9,77 mg CO_2 3,10 mg H_2O
Einwaage: 5,557 mg 0,625 ccm N_2 24° 741 Torr

Verseifung von Cyclohexylcyanid mit Wasserstoffperoxyd in alkalischer Lösung:[75]
5g des aus dem letzten Versuch erhaltenen Nitrils werden mit 18 g Perhydrol und einer zur Lösung ausreichenden Menge an Äthanol versetzt, mit 6n Natronlauge alkalisch gemacht, wobei dann unter Selbsterwärmung schnelle Ausscheidung des Säureamids eintritt. Dann wird noch 1 Stunde auf dem Wasserbad auf 60 - 80° erwärmt. Nach dem Erkalten wird mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert, mit etwa 1/4 des Volumens

mit Wasser verdünnt und auf einer Nutsche abgesaugt. Die Menge an erhaltenem Rohprodukt beträgt 5,2 g = 96 % der Theorie an Cyclohexancarbonsäureamid vom Schmelzpunkt: 183°. Nach Umkristallisieren aus Wasser zeigt das Säureamid einen Schmelzpunkt von 184°. Mit einem auf anderem Wege [76] hergestellten Säureamid erfolgt keine Schmelzpunktsdepression. Die Messung des IR-Spektrums ergibt die charakteristische Nitrilbande bei 4,5 μ.

b) Photocyanierung von Cyclohexan unter Verwendung von Radikalbildnern

1. Zusatz von Acetylchlorid

α) Abhängigkeit der Ausbeute an Cyclohexylcyanid vom Molverhältnis Cyclohexan/Chlorcyan

Durch Einwirkung von UV-Licht einer S 81 Lampe auf Gemische verschieden molarer Zusammensetzung aus Cyclohexan und Chlorcyan mit einem Zusatz von 0,05 Mol = 3,9 g Acetylchlorid pro Reaktionsansatz bei 15-20° erhält man die in Tabelle 2 angegebenen Ausbeuten an Cyclohexylcyanid vom Siedepunkt:67°/12Torr und n_D^{20} : 1,4512 bei einstündiger Belichtung. Jeder Reaktionsansatz ist so gewählt, dass das Gesamtvolumen der Reaktionspartner etwa 150 ml beträgt. Während der Belichtung beobachtet man am Gasauslass eine heftige Chlorwasserstoffentwicklung unter gleichzeitiger leichter Verfärbung des Reaktionsgemisches nach gelb mit einer nur schwach sichtbaren Trübung. Nach erfolgter Belichtung zeigt die Tauchlampe an der dem Brennzentrum gegenüberliegenden Wand einen im Verhältnis zu Versuchen ohne Zusatz nur geringfügigen Belag.

Die Aufarbeitung der Ansätze erfolgt durch Abdestillieren des Chlorcyans, Behandlung mit 2n Natronlauge, Abdestillieren des Cyclohexans und zuletzt des Nitrils im Vakuum.
Eine Bestimmung der Ausbeute an Cyclohexylcyanid bezogen auf

das umgesetzte Chlorcyan ergibt beim Molverhältnis 1:1 der Reaktionskomponenten einen Wert von 92 % der Theorie.

Tabelle 2.

Abhängigkeit der Ausbeute an Cyclohexylcyanid vom Molverhältnis der Reaktionspartner bei Zusatz von 0,05 Mol Acetylchlorid pro Reaktionsansatz

Chlorcyan		Cyclohexan		Cyclohexylcyanid	Destillationsrückstand
g	Mol	g	Mol	g	g
1o5,5	1,71	42,0	0,50	19,2	1,8
78,5	1,27	63.0	0,75	24,7	0,6
61,4	1,00	84,0	1,00	24,9	0,5
36,6	0,596	109,0	1,299	17,4	0,5
14,1	0,299	112,5	1,340	7,6	0,5

Bei einem Einsatz von 3,9 g an Acetylchlorid gewinnt man dabei etwa 3,5 g durch fraktionierte Destillation wieder unverändert zurück.

β) Vergleich der Ausbeuten an Cyclohexylcyanid mit und ohne Zusatz von Acetylchlorid in Abhängigkeit von der Belichtungsdauer

Bei Umsetzung eines flüssigen Reaktionsgemisches aus 1 Mol = 84 g Cyclohexan und 1 Mol = 61 g Chlorcyan unter Bestrahlung mit einer S 81 Lampe erhält man ohne und mit Zusatz von Acetylchlorid in einer Menge von 0,05 Mol pro Ansatz bei 15-20° die in Tabelle 3 angegebenen Ausbeuten an Cyclohexylcyanid für verschiedene Belichtungszeiten.

Tabelle 3.

Ausbeute an Cyclohexylcyanid bei Bestrahlung molarer Mengen Chlorcyan und Cyclohexan mit und ohne Zusatz von Acetylchlorid in Abhängigkeit von der Belichtungsdauer

Belichtungsdauer	Cyclohexylcyanid		Destillationsrückstand	
	ohne Zusatz	mit Zusatz	ohne Zusatz	mit Zusatz
Min	g	g	g	g
15	3,0	9,8	-	-
30	7,0	18,7	-	0,7
45	10,3	21,7	-	0,9
60	10,2	24,9	0,5	1,2
120	10,3	24,7	0,7	4,1

Je grösser dabei die Belichtungszeiten sind, umso eher kann man einen sichtbaren Lampenbelag feststellen und eine Verfärbung des Reaktionsgemisches nach gelbbraun. Der erste sichtbare Lampenbelag tritt aber erst nach etwa 3o Minuten auf. Die Aufarbeitung erfolgt wie im voranstehenden beschrieben wurde. Erhalten wird Cyclohexylcyanid dessen Kp: 67°/12 Torr und n_D^{20} : 1,4513 ist.

2. Zusatz von Aceton

Ein flüssiges Gemisch von 1 Mol = 84,o g Cyclohexan und 1 Mol = 61,o g Chlorcyan belichtet man unter Zusatz von 5,8 g = 0,05 Mol Aceton mit einer Lampe vom Typ S 81 1 Stunde lang bei 15-20°. Dabei färbt sich die Lösung leicht gelblich. Der Lampenkühler zeigt einen kaum sichtbaren Belag. Zuerst destilliert man das überschüssige Chlorcyan ab. Dann wird über eine Vigreux-Kolonne der grösste Teil des eingesetzten Acetons wieder zurückgewonnen (etwa 5 g) durch vorsichtiges Fraktionieren. Nach dem Abdestillieren des Cyclohexans erhält man 21,0 g = 19,3 % der Theorie an Cyclohexylcyanid vom Kp: 64°/ 10 Torr und n_D^{20} : 1,4512. Als Destillationsrückstand verbleiben etwa 0,5 g braungelbes Öl.

3. Einwirkung von Chlorcyan auf Cyclohexan unter Zusatz von Carbonsäuren und deren Derivate

α) Abhängigkeit der Ausbeute an Cyclohexylcyanid von der zugesetzten Menge an Ameisensäure und von der Belichtungszeit

Man belichtet ein flüssiges Gemisch von 1 Mol = 84,0 g Cyclohexan und 1 Mol = 61,0 g Chlorcyan unter Zusatz einer steigenden Menge an wasserfreier Ameisensäure, die durch Destillieren über wasserfreiem Kupfersulfat erhalten wird. Die $B_e$strahlung wird mit einer S 81 Lampe 2 Stunden bei 15-20° vorgenommen.

Bei allen Versuchen beobachtet man 10 Minuten nach dem Einschalten der UV-Lampe die Bildung eines farblosen Trübungsproduktes und eine zunehmende Stärke der Entwicklung von Chlorwasserstoff am Gasauslass. Ausserdem verfärbt sich das Reaktionsgemisch allmählich nach gelb. Nach dem Ausschalten der Lampe beobachtet man weiterhin starkes Gasen des Reaktionsansatzes.

Zur Aufarbeitung wird zunächst das überschüssige Chlorcyan abdestilliert. Das weisse Produkt entfernt man durch Filtrieren und wäscht es mit Cyclohexan. Danach schüttelt man zur Entfernung von restlich gelöstem Chlorcyan, Chlorwasserstoff und der Ameisensäure mit 2n Natronlauge, dann mit Wasser und trocknet mit Natriumsulfat.
Zur Abschätzung der verbrauchten Menge an Ameisensäure wird ein Ansatz mit einem Zusatz von 4,6 g = 1oo Millimol Ameisensäure gefahren und dabei etwa 4 g durch Destillation zurückerhalten, während die Ausbeute an Nitril bezogen auf das umgesetzte Chlorcyan, hierbei durch Wägung des nicht verbrauchten Chlorcyans zu 76 % der Theorie erhalten wird.
Das Cyclohexylcyanid erhält man durch Vakuumdestillation, Siedepunkt 69° / 13 Torr und n_D^{2o} : 1,4513.

Tabelle 4.

Übersicht über die durch Zusatz verschiedener Mengen an Ameisensäure erhaltenen Ausbeuten an Cyclohexylcyanid

Zusatz an Ameisensäure		Cyclohexyl-cyanid	Ammonium-chlorid	Destillations-rückstand
g	Millimol	g	g	g
10	210	21,0	5	1,o
4,6	100	20,4	2,5	0,9
1,5	32	18,2	2	0,8

Der braune Destillationsrückstand besteht im wesentlichen aus Cyclohexylcyanid.

Zur Identifizierung des farblosen, kristallinen Produktes seien folgende Punkte angeführt:
es sublimiert im offenen Rohr bei 350°; beim Erhitzen mit Natronlauge tritt Ammoniakentwicklung ein; es ist gut wasserlöslich

NH_4Cl	ber. 26,20 % N	7,49 % H	66,30 % Cl
	gef. 26,96 % N	7,37 % H	66,12 % Cl

Einwaage: 3,246 mg gef. 0,810 ccm N_2 29° 727 mm
Einwaage: 4,770 mg gef. 3,140 mg H_2O
Einwaage: 3,665 mg gef. 2,423 mg AgCl

Die folgende Tabelle 5 gibt die bei verschiedenen Belichtungszeiten erhaltenen Ausbeuten an Nitril. Zur Umsetzung wird wieder ein molares Gemisch der beiden Komponenten unter Zusatz von 4,6 g = 100 Millimol gebracht. Belichtet wird mit einer S 81 Lampe bei 15-20°. Die Aufarbeitung wird wie im voranstehenden beschrieben vorgenommen.

Tabelle 5.

Abhängigkeit der Ausbeute an Cyclohexylcyanid von der Belichtungsdauer bei Zusatz von 1oo Millimol Ameisensäure

Belichtungsdauer Min	Cyclohexylcyanid g	Destillationsrückstand g
30	9,0	-
60	12,2	-
95	16,5	-
120	20,4	0,9

Physikalische Daten des erhaltenen Cyclohexylcyanides:

Siedepunkt: 65° / 1o Torr und n_D^{2o} : 1,4513.

β) Einwirkung von Chlorcyan auf Cyclohexan unter Zusatz von Essigsäure bzw. von Essigsäurenhydrid

Ebenso wie im vorhergehenden Versuch belichtet man ein flüssiges Gemisch von 84,0 g Cyclohexan und 61,0 g Chlorcyan unter

Zusatz von 10,2 g = 0,1 Mol Essigsäureanhydrid 2 Stunden lang bei 15° mit einer S 81 Lampe. Während der Belichtung werden 2,5 g Ammoniumchlorid ausgeschieden. Durch Aufarbeitung werden 20,9 g = 19 % der Theorie bezogen auf das eingesetzte Chlorcyan von Cyclohexylcyanid gewonnen vom n_D^{20} : 1,4513. Als Destillationsrückstand verbleiben etwa 0,5 g dunkelbraunes Öl, das zum Teil aus Cyclohexylcyanid besteht.
In vollkommen analoger Weise erhält man bei Zusatz von 6,0 g = 0,1 Mol Essigsäure eine Ausbeute an Cyclohexylcyanid von 20,2 g = 18 % der Theorie, bezogen auf das eingesetzte Chlorcyan, vom n_D^{20} : 1,4513.

γ) Einwirkung von Chlorcyan auf Cyclohexan unter Zusatz von Propionsäure

Ein flüssiges Gemisch von 84,0 g Cyclohexan (n_D^{20} : 1,4263) und 61,0 g Chlorcyan wird unter Zusatz von 7,4 g = 0,1 Mol frisch destillierter Propionsäure bei 16° in der beschriebenen Begasungsapparatur belichtet. Etwa 10 Minuten nach dem Einschalten der S 81 Tauchlampe kann man die Entstehung eines weissen Trübungsproduktes beobachten. Nach 2-stündiger Belichtung wird die Reaktion unterbrochen und aufgearbeitet. Dazu wird zuerst das nicht umgesetzte Chlorcyan und gelöster Chlorwasserstoff abdestilliert. Das feste Reaktionsprodukt, dessen Menge 2,4 g beträgt, wird abfiltriert. Durch Kochen mit Natronlauge zeigt es deutliche Ammoniakentwicklung. Im Verein mit seinen physikalischen Eigenschaften muss das Produkt als Ammoniumchlorid angesehen werden. Zur Entfernung saurer Bestandteile schüttelt man die Reaktionslösung mit 2n Natronlauge, danach mit destilliertem Wasser. Nach Abdestillieren des Cyclohexans erhält man durch Destillation im Wasserstrahlvakuum 15,2 g = 14 % der Theorie an Cyclohexylcyanid bezogen auf das eingesetzte Chlorcyan vom n_D^{20} : 1,4514. Der verbliebene Destillationsrückstand beträgt nicht mehr als 0,5 g.

δ) Einwirkung von Chlorcyan auf Cyclohexan unter Zusatz von Ameisensäurederivaten

Man belichtet ein flüssiges Gemisch von 84,0 g Cyclohexan und 61,0 g Chlorcyan unter Zusatz von 5,0 g = 0,07 Mol Ameisensäuremethylester bei 14° mit einer Tauchlampe vom Typ S 81 2 Stunden lang. In einem analogen Versuch setzt man 5,4 g = 0,05 Mol Chlorameisensäureäthylester zu. Bei beiden Versuchen beobachtet man eine nur ganz schwache Trübung des belichteten Reaktionsgemisches, die dem Brennzentrum gegenüberliegende Wand des Kühlers ist mit einem bräunlichen Belag behaftet. Nach Aufarbeitung erhält man folgende Ausbeuten

12,2 g = 11 % der Theorie (bezogen auf eingesetztes Chlorcyan) an Cyclohexylcyanid vom Siedepunkt: 65° / 1o Torr und n_D^{2o} : 1,4513 bei Zusatz von Ameisensäuremethylester

12,5 g = 11 % der Theorie an Cyclohexylcyanid vom Siedepunkt: 65° / 1o Torr und n_D^{2o} : 1,4513 bei Zusatz von Chlorameisensäuremethylester.

IV. Photocyanierung von homologen Cycloaliphaten

a) Cyclopentan

Das zur Umsetzung verwendete Cyclopentan der Firma Theodor Schuchardt (München) wird 3 Tage über Natrium am Rückflusskühler gekocht. Durch Destillation erhält man ein Produkt vom n_D^{2o} : 1,4066, das bei gaschromatographischer Untersuchung an einer 2,4 m langen Silikonkolonne weniger als 1 % Verunreinigung enthält. Tetranitromethan wird gerade noch gelblich gefärbt. 84,0 g eines so gereinigten Cyclopentans werden zusammen mit 61,0 g Chlorcyan unter Zusatz von 3,9 g = 0,05 Mol Acetylchlorid 1 Stunde lang belichtet, wobei heftige Chlorwasserstoffentwicklung eintritt bei 14-15°. Zur Aufarbeitung

destilliert man nicht umgesetztes Chlorcyan und gelösten Chlorwasserstoff über einen mit Leitungswasser gekühlten Rückflusskühler ab, um das Entweichen von Nitril zu vermeiden. Die letzten Reste an Chlorcyan bzw. Cyclohexan werden aus dem Reaktionsgemisch unter Durchleiten eines Stickstoffstromes bei Siedetemperatur entfernt. Aus dem von überschüssigen Chlorcyan befreiten Reaktionsgemisch erhält man nach Abdestillieren des überschüssigen Cyclopentans und Acetylchlorids 8,9 g = 9,3 % der Theorie, bezogen auf das eingesetzte Chlorcyan, an widerlich riechendem Cyclopentylcyanid vom Siedepunkt: 51° / 1o Torr und n_D^{2o} : 1,4434. Aus der titrimetrischen Bestimmung des nicht verbrauchten Chlorcyans errechnet sich eine Ausbeute von 91 % der Theorie bezogen auf das umgesetzte Chlorcyan. Das Nitril zeigt im IR-Spektrum die charakteristische Nitrilbande bei 4,5 µ.
Der Destillationsrückstand ist praktisch unter 0,5 g und besteht im wesentlichen aus Cyclopentylcyanid.
Cyclopentylcyanid vom Siedepunkt: 170-171° wurde erstmalig von Wislicenus und Gärtner [77] erhalten aus Cyclopentyljodid und Kaliumcyanid.

C_6H_9N (95,0) Ber. 75,78 % C 9,48 % H 14,73 % N
Gef. 75,26 % C 9,32 % H 14,24 % N
Einwaage: 4,535 mg, 12,480 mg CO_2, 3,770 mg H_2O
Einwaage: 2,953 mg, 0,386 ccm N_2, 28° 730 Torr
Mol.-Gew. 94 (aus Benzol)

Zur Identifizierung des Cyclopentylcyanids überführt man dieses nach folgender Vorschrift in das Carbonamid: [75]
3,1 g Cyclopentylcyanid aus der Photocyanierung versetzt man mit 10,0 g Perhydrol, 1oo ccm Wasser und der zur Lösung notwendigen Menge an Äthanol. Dann macht man mit wenigen Tropfen 2n Natronlauge alkalisch und kocht 4 Stunden am Rückflusskühler. Dabei ist eine deutlich erkennbare Ammoniakentwicklung festzustellen, woraus man auf eine teilweise Verseifung zur Carbonsäure schliessen kann. Dann wird mit wenigen Tropfen 2n Schwefelsäure neutral gemacht und am Wasserstrahlvakuum

eingedampft. Man verdünnt mit Wasser und erhält nach dem Abfiltrieren etwa 1,5 g Rohprodukt. Dieses zeigt nach Umkristallisieren aus Wasser einen Schmelzpunkt von 176-177°. N.D.Zelinsky erhielt aus dem Cyclopentancarbonsäurechlorid mit Ammoniak ein Carbonamid vom Schmelzpunkt: 179°(korrigiert) [78].

$C_6H_{11}NO$ Ber. 63,71 % C 9,74 % H 12,39 % N
Gef. 63,53 % C 9,78 % H 12,27 % N
Einwaage: 5,047 mg, 11,745 mg CO_2, 4,410 mg H_2O
Einwaage: 3,271 mg, 0,369 ccm N_2, 26°, 724 mm

b) Cycloheptan

Das zur Umsetzung verwendete Cycloheptan der Firma Theodor Schuchardt, München, wird folgender Vorbehandlung unterzogen: 2 Tage über Natriumdraht am Rückfluss kochen, dann abdestillieren und über eine Säule mit basischem Aluminiumoxyd- Kieselgur laufen lassen. Bei mehrmaligem Wiederholen dieser Prozedur zeigt das erhaltene Produkt keine Änderung des Brechungsindex, jedoch eine ganz schwache Gelbfärbung mit Tetranitromethan. Eine gaschromatographische Untersuchung an einer 2,4 m langen Silikonkolonne ergibt eine Reinheit von über 99 %.
84,0 g Cycloheptan (n_D^{20} : 1,4460) wird zusammen mit 61,0 g Chlorcyan unter Zusatz von 3,9 g = 0,05 Mol Acetylchlorid mit einer Tauchlampe S 81 1 Stunde lang bei 12-13° belichtet. Zur guten Durchmischung des Reaktionsansatzes leitet man einen schwachen Stickstoffstrom durch. Nach erfolgter Belichtung ist die Lösung gelblich gefärbt und die Lampe zeigt im Brennzentrum einen gelblichen Belag. Nach der gleichen Aufarbeitungsmethode wie beim Cyclopentan bekommt man 3,0 g = 2,4 % der Theorie, bezogen auf das eingesetzte Chlorcyan, an Cycloheptylcyanid vom Siedepunkt: 85-86° bei 10 Torr und n_D^{20}: 1,4655. Das Produkt riecht nach bitteren Mandeln und stellt eine wasserklare Flüssigkeit dar. Im IR-Spektrum zeigt es die

Nitrilbande bei 4,5 µ.

$C_8H_{13}N$ (123,0) Ber. 78,10 % C 10,58 % H 11,38 % N
Gef. 78,08 % C 10,62 % H 11,36 % N

Einwaage: 4,753 mg, 13,600 mg CO_2, 4,510 mg H_2O
Einwaage: 3,298 mg, 0,347 ccm 28^{δ}, 723 mm
Mol.-Gew. 123 (aus Benzol)

Der bei der Vakuumdestillation verbleibende Rückstand ist weniger als 0,5 g und von braungelber Farbe. Eine gaschromatographische Untersuchung des Rückstandes an einer 2,4 m langen Silikonkolonne zeigt, dass er im wesentlichen aus Cycloheptylcyanid besteht.
Zur Identifizierung des Nitrils überführt man es in das Carbonamid nach folgender Vorschrift: [75]
2,0 g des durch Photocyanierung erhaltenen Cycloheptylcyanids kocht man zusammen mit 7 g Perhydrol, 20 ccm Wasser und der zur klaren Lösung notwendigen Menge an Äthanol. Nach 4 Stunden neutralisiert man mit wenigen Tropfen 2n Schwefelsäure und dampft im Wasserstrahlvakuum ein. Man suspendiert das Produkt in Wasser und filtriert ab. Erhalten werden 1,9 g Rohprodukt = 83 % der Theorie. Nach Umkristallisieren aus einem Gemisch von Äthanol/Wasser = 1:1 erhält man farbloses, kristallines Cycloheptancarbonsaureamid vom Schmelzpunkt: 192-193°.

$C_8H_{15}NO$ Ber. 68,08 % C 10,63 % H 9,93 % N
Gef. 68,09 % C 10,57 % H 10,34 % N
Einwaage: 5,066 mg, 12,635 mg CO_2, 4,780 mg H_2O
Einwaage: 2,999 mg, 0,286 ccm N_2, 27°, 724 mm

c) Cyclooctan

Man verfährt wie im vorhergehenden Beispiel und belichtet ein Gemisch von 84,0 g Cyclooctan, das vorher über Natrium destilliert wird, zusammen mit 61 g Chlorcyan und 5,9 g = 0,05 Mol

Acetylchlorid. Zur guten Durchmischung leitet man einen Stickstoffstrom von etwa 0,5 Liter / Stunde durch das Reaktionsgemisch. Nach 1 Stunde wird die Belichtung abgebrochen. Zur Aufarbeitung wird zunächst durch allmähliche Steigerung der Temperatur überschüssiges Chlorcyan abdestilliert. Die letzten Reste nicht umgesetztes Chlorcyan und Acetylchlorid werden aus dem Reaktionsgemisch durch einen Stickstoffstrom bei 140° ausgetrieben. Aus dem vom überschüssigen Chlorcyan befreiten Reaktionsgemisch werden nach dem Abdestillieren des nicht umgesetzten Cyclooctans bei Destillation im Wasserstrahlvakuum 6,9 g = 5 % der Theorie bezogen auf das eingesetzte Chlorcyan an Cyclooctylcyanid erhalten. Eine titrimetrische Bestimmung des Chlorcyan-Gehaltes der Reaktionslösung nach erfolgter Belichtung ergibt einen Wert von 93 % der Theorie bezogen auf das umgesetzte Chlorcyan. Durch Wägung des abdestillierten Chlorcyans errechnet sich ein Wert von 85 % der Theorie. Das Cyclooctylcyanid, welches einen dem Kohlenwasserstoff ähnlichen Geruch aufweist, zeigt einen Siedepunkt: 105°/ 10 Torr und n_D^{20} : 1,4739). Als Destillationsrückstand verbleiben etwas mehr als 0,5 g dunkelbraunes Öl, welches zum Teil aus Cyclooctylcyanid besteht nach gaschromatographischer Untersuchung an einer 2,4 m langen Silikonkolonne.

$C_9H_{15}N$ (137,0) Ber. 78,83 % C 10,95 % H 10,22 % N
Gef. 78,40 % C 10,79 % H 9,61 % N
Einwaage: 4,107 mg, 11,800 mg CO_2 3,960 mg H_2O
Einwaage: 3,378 mg, 0,298 ccm N_2 28° 730 mm
Mol.-Gew. 136 (aus Benzol)

Das erhaltene Cyclooctylcyanid zeigt im IR-Spektrum die charakteristische Nitrilbande bei 4,5 µ.
Zur Identifizierung des Nitril wird es mit alkalischem Wasserstoffperoxyd in das Carbonsäureamid überführt nach folgender Methode: [75]
5g Cyclooctylcyanid aus der Photocyanierung versetzt man mit 15 g Perhydrol und 50 ccm Wasser. Dann gibt man eine zur klaren Lösung ausreichende Menge an Äthanol zu und macht mit

wenigen Tropfen 2n Natronlauge schwach alkalisch. Man kocht 1 Stunde am Wasserbad unter Rückfluss, dabei kann man einen schwachen Geruch nach Ammoniak feststellen. Man neutralisiert mit 2n Schwefelsäure und dampft im Wasserstrahlvakuum ein, schliesslich nimmt man in wenig Wasser auf und erhält nach Filtration 4,8 g Rohprodukt = 85 % der Theorie. Durch Umkristallisieren aus Athanol bekommt man Cyclooctancarbonsäureamid vom Schmelzpunkt: 193-194° [79].

$C_9H_{17}NO$ Ber. 69,67 % C 10,97 % H 9,03 % N Rest O
Gef. 69,64 % C 10,77 % H 9,30 N
Einwaage: 4,855 mg, 12,385 mg CO_2 4,670 mg H_2O
Einwaage: 3,172 mg, 0,268 ccm N_2 26° 733 Torr

Peroxyd-initiierte Cyanierung von Cyclooctan:

200 g über Natrium destilliertes Cyclooctan vom n_D^{20} : 1,4585 und 32 g = 0,5 Mol Chlorcyan werden unter Rühren bei 30° mit 20 g = 0,09 Mol Acetyl-cyclohexyl-sulfonylperoxyd [23] versetzt. Dann wird innerhalb einer Stunde auf 45-50° erwärmt und innerhalb einer weiteren Stunde auf 60-70°. Hierbei kann man am Gasauslass des Reaktionskolbens eine schwache Chlorwasserstoffentwicklung feststellen infolge Nebelbildung mit Ammoniak.
Zur Aufarbeitung schüttelt man den Ansatz mit Wasser aus und entfernt die letzten Reste an Chlorcyan durch 3maliges Schütteln mit 2n Natronlauge und Abtrennung der wässrigen Schicht. Die organische Schicht trocknet man nach dem Waschen mit Wasser unter Zugabe von Natriumsulfat. Bei der anschliessenden Fraktionierung im Vakuum destilliert nicht umgesetztes Cyclooctan ab vom n_D^{20} : 1,4588, welches mit Tetranitromethan eine Gelbfärbung ergibt. Dann fällt das Vakuum stark ab infolge Zersetzung, begleitet von Schwefeldioxyd-Entwicklung. Nach mehrstündigem Absaugen an der Wasserstrahlpumpe stellt sich der ursprüngliche Druck wieder ein und der letzte Rest

an Cyclooctan vom n_D^{20} : 1,4588 destilliert ab. Schliesslich geht dann bei 15 Torr eine Fraktion vom Siedepunkt: 124° über, deren Gewicht 4,1 g = 0,03 Mol beträgt und sich nach seinen Eigenschaften als Cyclooctylcyanid erweist (n_D^{20}: 1,4740). Es hinterbleibt ein erheblicher, schwarz gefärbter Destillationsrückstand nicht bekannter Zusammensetzung.
Bei der Einwirkung von 40 g = 0,18 Mol Acetyl-cyclohexyl-sulfonyl-peroxyd auf ein Gemisch von 61 g = 1 Mol Chlorcyan und 400 g Cyclohexan erhält man nach R. Graf [25] 50 g = 0,46 Mol Cyclohexylcyanid.

d) Cyclononan

Das zur Umsetzung verwendete Cyclononan vom Siedepunkt :10 Torr/ 50-56,5° und n_D^{20} : 1,4668 enthält nach gaschromatographischer Untersuchung weniger als 1 % Cyclooctan. Daneben enthält es eine Spur an chlorierten Produkten, die durch seine vorherige Verwendung für einen Oximierungsansatz mit Chlor/Stickstoffmonoxyd hineingekommen sind. Cyclooctan in der verwandten Menge stellt zur Zeit noch eine sehr wertvolle Verbindung dar.
Man belichtet ein flüssiges Gemisch aus 84,0 g Cyclononan und 61,0 g Chlorcyan unter Zusatz von 3,9 g = 0,05 Mol Acetylchlorid bei 13° mit einer Quecksilberhochdruckdampflampe vom Typ S 81. Das Reaktionsgemisch bleibt während der Belichtung vollkommen ruhig, zur guten Durchmischung leitet man daher einen schwachen Stickstoffstrom durch. Nach einstündiger Belichtung ist das Reaktionsgemisch vollkommen klar und zeigt einen schwach gelblichen Schimmer. Der Lampenkühler ist an der dem Brennzentrum gegenüberliegenden Wand mit einem schwachen bräunlichen Belag behaftet.
Zur Aufarbeitung destilliert man nicht umgesetztes Chlorcyan ab und entfernt die letzten Reste an gelöstem Chlorcyan, Chlorwasserstoff und Acetylchlorid durch Ausschütteln mit verdünnter Natronlauge (etwa 1n). Dann wird mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet.

Zuerst destilliert man nicht umgesetztes Cyclononan ab und hierauf das Cyclononylcyanid im Vakuum. Es wird erhalten in einer Menge von 3,4 g = 2,2 % der Theorie bezogen auf das eingesetzte Chlorcyan. Physikalische Daten des Cyclononylcyanids:

Siedepunkt: 118-119° / 12 Torr, n_D^{2o} : 1,4793.

Als Destillationsrückstand verbleiben 0,4 g einer gelbbraunen Flüssigkeit, die nach gaschromatographischer Untersuchung an einer 2,4 m langen Silikonkolonne im wesentlichen aus Cyclononylcyanid besteht.

$C_{10}H_{17}N$ (151,0) Ber. 79,47 % C 11,25 % H 9,27 % N
Gef. 79,04 % C 10,72 % H 8,91 % N
Einwaage: 4,659 mg, 13,490 mg CO_2 4,460 mg H_2O
Einwaage: 3,344 mg, 0,276 ccm N_2 28° 723 Torr
Mol.-Gew. 150 (aus Benzol)

e) Cyclododecan

Zur Reinigung des Cyclododecans kristallisiert man dieses mehrmals aus Essigsäureäthylester um und erhält danach ein Produkt vom Schmelzpunkt: 59-60°.
Man belichtet ein Gemisch von 63 g Cyclododecan und 21 g Cyclohexan (Versuch 1), sowie ein solches von je 42 g der Kohlenwasserstoffe (Versuch 2) zusammen mit 61,0 g Chlorcyan unter Zusatz von 3,9 g = 0,05 Mol Acetylchlorid. Als UV-Lichtquelle verwendet man eine Lampe vom Typ S 81. Bei beiden Versuchen beobachtet man während der Belichtung lebhaftes Gasen des Reaktionsansatzes. Beim Versuch 1 tritt während der Belichtung eine teilweise Ausscheidung von Cyclododecan am Lampenkühler ein. Die Reaktionstemperatur liegt bei beiden Versuchen zwischen 15 und 20°. Nach einstündiger Belichtung wird die Reaktionslösung abgelassen. Ein sichtbarer Lampenbelag entfällt bei beiden Versuchen.
Zur Aufarbeitung wird nicht umgesetztes Chlorcyan abdestilliert. Dann entfernt man nacheinander Cyclohexan, Cyclododecan

und Cyclohexylcyanid im Wasserstrahlvakuum. Das Cyclododecan wird in einen Säbelaufsatz destilliert, wobei zur Verminderung des starken Schäumens ein Holzstab in den Destillationskolben gegeben wird. Zuletzt destilliert man im Vakuum einer Ölpumpe das Cyclododecylcyanid über. Das Cyclododecylcyanid ist eine farblose, viskose und geruchlose Flüssigkeit vom Siedepunkt: 94^{o} / o,4 Torr und n_D^{20} : 1,4842. Erhalten werden folgende Ausbeuten:

Versuch 1 7,6 g = 3,9 % bezogen auf eingesetztes Chlorcyan
Versuch 2 5,7 g = 2,9 % bezogen auf eingesetztes Chlorcyan

Als Destillationsrückstand hinterbleibt bei beiden Versuchen eine braune viskose Flüssigkeit, deren Gewicht weniger als 0,4 g beträgt.

$C_{13}H_{23}N$ (193,0) Ber. 80,83 % C 11,92 % H 7,26 % N
Gef. 81,29 % C 11,44 % H 7,17 % N

Einwaage: 4,870 mg, 14,505 mg CO_2 4,980 mg H_2O
Einwaage: 3,276 mg, 0,214 ccm N_2 26^{o} 731 Torr
Mol.-Gew. 193,5 (aus Benzol)

Das Nitril zeigt die charakteristische Nitrilbande bei 4,5 µ

Cyclododecancarbonsäureamid aus dem Nitril:

2g Cyclododecylcyanid versetzt man mit 4g 30 %igem Wasserstoffperoxyd und verdünnt mit Wasser auf das 10-fache. Dann versetzt man mit einer zur klaren Lösung notwendigen Menge an Äthanol und erwärmt etwa 1 Stunde auf dem Wasserbad. Nach dem Erkalten kristallisieren farblose Nadeln aus. Es wird mit 2n Schwefelsäure neutralisiert, das ausgeschiedene Carbonsäureamid abfiltriert und mit Petroläther gewaschen. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 2,1 g = 96 % der Theorie. Das rohe Carbonamid wird in siedendem Äthanol gelöst, gekühlt und durch tropfenweise Zugabe von Petroläther gefällt. Das farblose Cyclododecancarbonsäureamid zeigt nach 2maligem Umfällen einen Schmelzpunkt von 198^{o}.

$C_{13}H_{25}NO$ (211,0) Ber. 73,93 % C 11,84 % H 6,63 % N
Gef. 73,30 % C 11,39 % H 6,67 % N
Einwaage: 4,773 mg 12,820 mg CO_2
Einwaage: 4,794 mg 4,880 mg H_2O
Einwaage: 3,197 mg 0,199 ccm N_2 28° 718 Torr

V. Photocyanierung von n-Heptan

a) ohne Zusatz

Man belichtet ein flüssiges Gemisch aus 40,0 g = 0,40 Mol n-Heptan (n_D^{20} : 1,3880) und 40,5 g = 0,66 Mol Chlorcyan bei 15° mit einer Quecksilberhochdruckdampflampe vom Typ S 81 60 Minuten lang. Bei destillativer Aufarbeitung erhält man 3,4 g = 0,027 Mol = 4,1 % der Theorie bezogen auf das eingesetzte Chlorcyan an isomeren x-Cyano-heptanen vom Siedebereich: 66-74° / 12 Torr. Der Glaskühler zeigt einen braunen Belag.

b) mit Zusatz

Man belichtet ebenso wie im vorhergehenden Versuch ein Gemisch von 75 g = 0,75 Mol n-Heptan zusammen mit 61,0 g = 1 Mol Chlorcyan unter Zugabe von 3,9 g = 0,05 Mol Acetylchlorid zwischen 10 und 20° unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit. Dabei tritt merkliche Chlorwasserstoffentwicklung ein. Nach einstündiger Belichtung wird unterbrochen. Die nicht verbrauchten Reaktionskomponenten werden nacheinander bei Normaldruck abdestilliert. Durch Vakuumdestillation erhält man 6,5 g = 5,2 % der Theorie an isomeren x-Cyano-n-heptanen vom Siedebereich: 67-71° / 11 Torr.

Durch titrimetrische Bestimmung ermittelt man nach erfolgter Belichtung den Chlorcyangehalt der Reaktionslösung, woraus sich unter Zugrundelegung der eingesetzten Menge an Chlorcyan

eine Ausbeute von 91 % der Theorie bezogen auf das umgesetzte Chlorcyan errechnet.

$C_8H_{15}N$ (125,0) Ber. 76,80 % C 12,00 % H 11,2o % N
Gef. 76,65 % C 11,73 % H 11,53 % N
Einwaage: 5,040 mg 14,140 mg CO_2
Einwaage: 4,780 mg 5,010 mg H_2O
Einwaage: 3,586 mg 0,383 ccm N_2 30° 728 Torr
Mol.-Gew. 123 (in Benzol)

Das Isomerengemisch ergibt im Beckmann-Gaschromatographen unter Verwendung einer 7 m langen Kolonne mit einer Füllung von 2,4-Bis-(α-methyl-benzyl)-anisol auf Celite als Tragermaterial ein Gaschromatogramm, welches drei Peaks enthält, von denen der dritte eine gerade noch deutlich erkennbare Schulter aufweist. Das Verhältnis der Peakflächen ergibt sich aus dem Produkt von Halbwertsbreite mal Höhe. Man erhält folgendes Verhaltnis der drei Peaks

1,00 : 2,04 : 2,44

Da primäre Nitrile einen höheren Siedepunkt aufweisen als sekundare muss man annehmen, dass das erstere in dem letzten Peak enthalten ist, sodass man folgendes Verhältnis für die Isomeren erhalten würde:

1,00 : 2,04 : 2,00 : 0,44

Bedingungen: Probemenge 20 µl; Temperatur 130°; Druck 15 psi; Empfindlichkeit 2; Detektorstrom 250 mA.

a) Einwirkung von Chlorcyan auf Cyclohexan unter Einstrahlung von Licht verschiedener Wellenlänge

1. Apparatives und Lichtquellen

Die Anlage zur Untersuchung der Lichtabhangigkeit der Cyanierung von gesattigten Kohlenwasserstoffen mit Chlorcyan besteht bei den Versuchen 1, 4, 5 und 6 aus der eingangs beschriebenen Anordnung.

Als Lichtquelle für den Versuch 1 dient ein Quecksilberniederdruckbrenner vom Typ NK 6/20 mit einem Quarzkühler. Die relative spektrale Energieverteilung der Tauchlampe NK 6/20 mit einem sichtbaren Lichtbogen von 13,5 cm zeigt folgende Zusammenstellung nach Angaben der Lieferfirma: (Maximalwert bei 254 nm 100)

Relative Energieverteilung des Brenners NK 6/20

Wellenlänge	254	297	302	313	366	405/8	436
Relative Energieverteilung	100	0,6	0,4	3	2	2	4

Der Niederdruckbrenner besitzt kalte Elektroden und erfordert zum Betrieb einen Streufeldtransformator mit etwa 1000 Volt Leerlaufspannung.
Beim Versuch 6 wird als Tauchlampe ein Brenner vom Typ NK 6/20 eingesetzt und das Reaktionsgefäss gleichzeitig von aussen mit einem Brenner vom Typ S 700 bestrahlt. Der Strahler S 700 mit einem sichtbaren Lichtbogen von 18 cm wird im Abstand von 1 cm parallel zu dem zylinderförmigen Reaktionsgefäss aus Jenaer Glas angeordnet. Da das Jenaer Glas nur bis etwa 320 nm herab durchlässig ist, interessiert die relative spektrale Energieverteilung dieses Brenners S 700 nur oberhalb dieses Wertes.

Relative spektrale Energieverteilung des Brenners S 700

Wellenlänge	313	334	366	405/8	436
Relative Energieverteilung	74	7	100	44	65

Als Strahlungsquelle, die aus rein geometrischen Gründen am meisten geeignet ist, gelangte bei den Versuchen 2, 3, 4 und 5 ein Quecksilberhochdruckbrenner S 81 zur Verwendung, dessen Energieverteilung im folgenden angeführt sei.

Spektrale Energieverteilung eines Quecksilberhochdruckbrenners vom Typ S 81

Wellenlänge	248	254	265	270	280	289	297	302	313
Relative Energieverteilung	11	8	25	4	12	6	17	33	66

Wellenlänge	334	366	405/8	436
Relative Energieverteilung	8	1oo	33	54

Durch Anwendung eines Kühlers aus Jenaer Glas bei Versuch 4 kann der Spektralbereich der UV-Lampe vom Typ S 81 oberhalb etwa 320 nm ausgesondert werden. Eine Einstrahlung des von der S 81 Lampe emittierten gesamten Spektralbereiches erreicht man bei Versuch 5 durch Verwendung eines Quarzkühlers, der im wesentlichen durch die Ergebnisse des vorherigen Abschnittes repräsentiert wird.

Die Versuche 2 und 3 werden in einer Spezialapparatur nach H.Metzger und Eugen Müller [8o] vorgenommen. Zur Kühlung der Tauchlampe S 81 wird in die Apparatur ein 1,3 mm starkes unten abgeschmolzenes Rohr aus Ruhrglas AR mittels eines Gummistopfens eingesetzt (Versuch 3). Für den Versuch mit Jenaer Filterglas UG 1 wird in dieses Kühlrohr der mit dem Filterglas versehene Vierkant-Filterkasten eingesetzt und in diesen die Tauchlampe. Ruhrglas AR ist ab 310 nm durchlässig, das Filterglas UG 1 zeigt eine Durchlassigkeit von 312 bis 380 nm.

2. Durchführung

Versuch 1

Man belichtet ein Gemisch von 84,0 g = 1 Mol Cyclohexan (n_D^{2o} : 1,4265) und 61,0 g = 1 Mol Chlorcyan mit dem Quecksilbernierderdruckbrenner bei 17 - 18°. Etwa 12,5 cm der

sichtbaren Brennzone tauchen dabei in die Reaktionsflüssigkeit ein. Während der 2-stündigen Belichtung beobachtet man eine schwache Chlorwasserstoffentwicklung, die Lösung bleibt jedoch vollkommen klar und zeigt keinerlei Verfärbung. Der bei Verwendung einer Lampe vom Typ S 81 mit Quarzkühler stets zu beobachtende Lampenbelag entfällt hier vollkommen. Zur Aufarbeitung destilliert man das überschüssige Chlorcyan zuerst ab, schüttelt dann mit 2n Natronlauge und trocknet nach dem Waschen mit Wasser über Natriumsulfat.
Das Cyclohexan wird abdestilliert und schliesslich erhält man dann durch Vakuumdestillation über eine Vigreux-Kolonne 4,1 g = 3,8 % Cyclohexylcyanid (bezogen auf das eingesetzte Chlorcyan) vom Siedepunkt 64-65° / 1o Torr und n_D^{2o} : 1,4513. Ein Destillationsrückstand ist nicht vorhanden.

Versuch 2

Ein flüssiges Gemisch von 126 g = 1,5 Mol Cyclohexan und 91,5 g = 1,5 Mol Chlorcyan belichtet man in der Spezialapparatur nach Metzger-Müller mit einer Lampe vom Typ S 81 mit zwischengeschaltetem Filter UG 1 fünf Stunden lang. Man kann keine Chlorwasserstoffentwicklung am Gasauslass feststellen. Durch Aufarbeitung wie im vorhergehenden Versuch erhält man schliesslich etwa 0,5 g Destillationsrückstand welcher nach gaschromatographischer Vergleichsuntersuchung im wesentlichen aus Cyclohexylcyanid besteht.

Versuch 3

Ebenso wie im vorhergehenden Versuch ergibt die Belichtung von äquimolaren Mengen Cyclohexan und Chlorcyan jedoch unter Weglassung des Filters nach Aufarbeitung Spuren an Cyclohexylcyanid.

Versuch 4

Man bestrahlt ein flüssiges Gemisch aus 1 Mol Cyclohexan und 1 Mol Chlorcyan mit einer UV-Lampe vom Typ S 81 mit

zwischengeschaltetem Kühler aus Jenaer Glas 2 Stunden lang bei 15°.
Aufarbeitung wie in den vorhergehenden Fällen ergibt nur Spuren von Cyclohexylcyanid.

Versuch 5

Siehe hierzu die Ergebnisse des vorhergehenden Abschnittes III.a).

Versuch 6

In der gleichen Apparatur wie bei Versuch 1 belichtet man ein flüssiges Gemisch aus 1 Mol Chlorcyan und 1 Mol Cyclohexan mit einer Tauchlampe vom Typ NK 6/20. Von aussen wird das Reaktionsgefäss zusätzlich mit einer S 7oo Lampe bestrahlt, wobei zur Vermeidung grösserer Abstrahlungsverluste ein mattiertes Aluminiumblech als Reflektor aufgestellt ist.
Nach 2-stündiger Bestrahlung bei 23° erhält man durch analoge Aufarbeitung wie bei Versuch 1 eine Ausbeute von 7,0 g = 6,4 % der Theorie bezogen auf das umgesetzte Chlorcyan an Cyclohexylcyanid vom Siedepunkt 65° / 1o Torr und n_D^{2o} : 1,4513.

b) Photocyanierung von Cyclohexan mit chlorfreiem Chlorcyan

Zur Beseitigung des im technischen Chlorcyans gelösten Chlors setzt man auf einen Zweihalskolben, der etwa 500 g flüssiges Chlorcyan enthalt einen mit Methanol von -15° gespeisten Rückflusskühler auf und leitet bei Siedetemperatur des Chlorcyans 5 Stunden lang Stickstoff durch, wobei etwa 1/1o des Chlorcyans mitgerissen werden [81].
Ein Gemisch von 61,0 g = 1 Mol des so gereinigten Chlorcyans wird zusammen mit 84,0 g = 1 Mol Cyclohexan (n_D^{2o} : 1,4263) eine Stunde lang bei 15-20° mit dem Licht einer S 81

Quecksilberhochdruckdampflampe der Firma Quarzlampengesellschaft mbH Hanau bestrahlt. Danach arbeitet man destillativ auf und erhält 9,7 g = 8,9 % der Theorie bezogen auf das eingesetzte Chlorcyan an Cyclohexylcyanid vom Siedepunkt:67°/12 Torr und n_D^{20} : 1,4512.

c) Photocyanierung von Cyclohexan unter Zusatz von Chlor

61,0 g = 1 Mol technisches Chlorcyan und 84,0 g = 1 Mol Cyclohexan wird in einem Begasungsgefäss wie eingangs des experimentellen Teiles beschrieben ist mit einer Tauchlampe vom Typ S 81 belichtet bei einer Temperatur des Reaktionsgemisches von 15°. Gleichzeitig begast man das Reaktionsgemisch mit einem Chlorstrom von 1,12 Liter/Stunde. Nach 2-stündiger Belichtung unterbricht man die Reaktion und arbeitet destillativ auf. Der Quarzkühler ist an der dem Brennzentrum gegenüberliegenden Wand mit einem starken bräunlich aussehenden Belag behaftet. Durch fraktionierte Destillation über eine Vigreux-Kolonne erhalt man folgende Fraktionen:

1. Fraktion, Kp: 35-36° / 12 Torr, n_D^{20} : 1,4627
   Gewicht: 0,6 g

2. Fraktion, Kp: 65-67° / 12 Torr, n_D^{20} : 1,4513
   Gewicht: 3,3 g Cyclohexylcyanid

Bei der 1. Fraktion handelt es sich aufgrund von Geruch Brechungsindex, Siedepunkt und Analyse um Monochlorcyclohexan

$C_6H_{11}Cl$ Ber. 61,10 % C 9,33 % H 29,13 % Cl
Gef. 61,70 % C 9,21 % H 29,13 % Cl

Einwaage: 4,120 mg 9,315 mg CO_2 3,390 mg H_2O

Einwaage: 7,470 mg gef. 8,500 mg AgCl

Als Destillationsrückstand verbleibt ein dunkelbraunes, hochsiedendes Öl, welches sich als Lassaigne- und Beilstein-positiv erweist.

d) Aktinometrische Abschätzung der Quantenausbeute

Als Reaktionsgefass dient ein Begasungsgefäss wie im apparativen Teil II.a. beschrieben ist. Die Bestrahlung erfolgt mit dem Quecksilberniederdruckbrenner NK 6/20, welcher fast nur monochromatisches Licht von 254 nm emittiert. Er wird als Tauchlampe, umgeben von einem Quarzkühler mittels eines Gummistopfens in das Reaktionsgefäss eingesetzt. Durch den Quarzkühler wird zur Konstanthaltung der Temperatur der Aktinometerlösung Wasser von 25° aus einem Ultra-Thermostaten gepumpt. Das Reaktionsgefäss ist mit schwarzem Pappkarton abgedeckt. Zur Bestimmung der pro Zeiteinheit von der Strahlungsquelle emittierten Lichtquanten verwendet man eine wässrige Aktinometerlösung, die 0,01 molar an Uranylsulfat und 0,05 molar an Oxalsäure ist.
150 ml der Aktinometerlösung bringt man in die Belichtungsapparatur, wobei die UV-Lampe ebenso tief in die Lösung eintaucht wie bei der Photocyanierung eines flüssigen Gemisches von 1 Mol Chlorcyan und 1 Mol Cyclohexan im gleichen Reaktionsgefass. Man belichtet unter Rühren mit einem schwachen Stickstoffstrom 30 Minuten lang. Gleichzeitig wird die Aktinometerlösung mit n/10 Kaliumpermanganatlösung auf ihren Blindwert titriert. Nach erfolgter UV-Bestrahlung wird die Aktinometerlösung mit 14 ml konzentrierter Schwefelsäure versetzt und bei 80° mit eingestellter Kaliumpermanganatlösung titriert.
Durch Vergleich der in der gleichen Zeiteinheit erhaltenen Mole Cyclohexylcyanid mit der Zahl der von der Reaktionslösung absorbierten Lichtquanten bekommt man die Quantenausbeute der Photocyanierung von Cyclohexan. Da das Gemisch von 1 Mol Cyclohexan und 1 Mol Chlorcyan bei etwa 1 cm Schichtdicke und 254 nm nicht vollständig absorbiert, muss mit dem Spektralphotometer die prozentuale Absorption für gleiche Schichtdicke und Wellenlänge ermittelt und berücksichtigt werden.
Der nach dieser Verfahrensweise erhaltene Wert für die

Quantenausbeute von etwa 1oo ist jedoch mit erheblichen Fehlern belastet, gestattet aber mit Sicherheit rein qualitativ den Schluss des Vorliegens einer Kettenreaktion.

e) Durchführung der kompetitiven Photocyanierung von Cyclohexan/Cyclooctan

1. Gaschromatographische Analyse der Nitrilgemische

Die Eichung des Gaschromatographen wird durch Einspritzen ätherischer Lösungen, die die zu bestimmenden Nitrile in bekanntem Molverhältnis enthalten und Ermittlung der zugehörigen Peakflächenverhältnisse vorgenommen. Zur Verwendung kommt die 2,4 m lange Kolonne mit Silikonfüllung.
Bedingungen: Probemenge: 5 µl; Temperatur: 160°; Druck: 25 psi; Empfindlichkeit: 2; Detektorstrom: 250 mA.

Von jedem Eichgemisch werden mehrere Proben eingespritzt (mindestens 3) um Anzeigefehler des Schreibers auszumitteln. Die Flächenverhältnisse werden durch Ausschneiden der Nitrilpeaks und Feinwägung der Papierteile festgestellt.
Durch Auftragen der eingesetzten Molverhältnisse gegen die ermittelten Peakverhältnisse werden Eichkurven erhalten, aus denen das Molverhältnis von Nitrilgemischen unbekannter quantitativer Zusammensetzung aus dem jeweiligen Peakverhältnis ermittelt werden kann. In der Tabelle 6 ist angegeben (Spalten von links nach rechts): die laufenden Nummern der Eichgemische, die Molverhaltnisse der Nitrile in den Eichgemischen, die bei mehreren Proben erhaltenen Peakverhältnisse, die Quotienten aus Molverhältnis/Peakverhältnis die Abweichungen vom arithmetischen Mittel dieser Quotienten sowie die Quadrate der Abweichungen. Aus der annähernden Konstanz der Quotienten von Molverhältnis/Peakverhältnis geht die Linearität der Eichkurve hervor.

2. Fehlerrechnung

Aus der Gauß'schen Beziehung [19] errechnet sich die Standardabweichung s des Gaschromatographen.

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{1}^{n}(m_i - \bar{m})^2}{\bar{n}-1}} \qquad (n = \text{Anzahl der Eichbestimmungen})$$

Durch Einsetzen der aus den Tabellen zu entnehmenden Werte erhält man:

$$s = \sqrt{\frac{0{,}013539}{11}} = 0{,}0351 \quad \text{für das Gemisch } C_8/C_6$$

Für den Quotienten aus Molverhältnis/Peakverhältnis gilt demnach: $m = 0{,}935 \pm 0{,}035$ oder $m = 0{,}93 \pm 3{,}6\ \%$

Tabelle 6

Eichwerte für Cyclohexylcyanid/Cyclooctylcyanid

C_8/C_6	Molverh.	Peakverh. Einzelwerte	Peakverh. Mittel	Molverh. / Peakverh.	$m_i - \bar{m}$	$(m_i - \bar{m})^2$
1	0,788	0,80		0,986	+ 51	0,002601
		0,84	0,81	0,938	+ 3	0,000090
		0,79		0,998	+ 63	0,003969
2	1,569	1,71		0,916	- 19	0,000361
		1,62	1,69	0,968	+ 33	0,001089
		1,74		0,901	- 34	0,001156
3	2,280	2,53		0,901	- 34	0,001156
		2,50	2,50	0,911	- 24	0,000576
		2,48		0,919	- 16	0,000256
4	2,831	3,18		0,890	- 45	0,002025
		2,98	3,06	0,949	+ 14	0,000196
		3,02		0,943	+ 8	0,000064
		n=12		$\sum_{1}^{n} m_i = 11{,}22$		$\sum_{1}^{n}(m_i - m)^2 =$
				$\bar{m} = 0{,}935$		0,013539

3. Photocyanierung der Kohlenwasserstoffgemische

Die experimentellen Einzelheiten der kompetitiven Photocyanierungsversuche gehen weitgehend aus der im theoretischen Teil (Abschnitt A.IV.a.3.) wiedergegebenen Übersicht hervor.

Zur Bestimmung des Molverhältnisses der Nitrile kommen die in den Testversuchen beschriebenen Bedingungen zur Anwendung. Eine Verschiebung des Molverhältnisses der gebildeten Nitrile durch die Aufarbeitungsmethode ist nicht möglich, da nach erfolgter Belichtung des Reaktionsgemisches lediglich das nicht umgesetzte Chlorcyan abdestilliert wird und in dem so erhaltenen Gemisch nach Waschen mit Wasser und Trocknen mit Natriumsulfat direkt durch Einspritzen in den Gaschromatographen die Nitril-Zusammensetzung ermittelt wird. Die für die Durchführung der Konkurrenzversuche notwendigen Angaben der Konzentration der Reaktionsteilnehmer, und sonstigen Versuchsbedingungen wie Temperatur und Belichtungsdauer kann man aus Tabelle 7 ersehen.

Als Vertrauensbereich ist definiert:

$$v = \bar{M} \pm \frac{1}{\sqrt{N}} \cdot 3s$$

$\bar{M}$ = Mittelwert von R_{rel} aus mehreren Photocyanierungsversuchen

N = Anzahl der Versuche

s = Standardabweichung des Gaschromatographen

Durch Einsetzen des Mittelwertes von R_{rel} für das Kohlenwasserstoffgemisch C_8/C_6 (Tabelle 7) sowie der Standardabweichung des Gaschromatographen für das Nitrilgemisch C_8/C_6 ergibt sich schliesslich:

$$v = 1{,}00 \pm \frac{1}{1} \cdot 3{,}6 \cdot 3 = 1{,}00 \pm 0{,}1 \text{ oder } \pm 10\ \%$$

Tabelle 7. Übersicht über die kompetitiven Photocyanierungen von Cyclohexan/Cyclooctan

a) Versuchsbedingungen (Zusatz von 0,05 Mol Acetylchlorid)

Vers. Nr.	Kohlenwasserstoffgemisch		Chlorcyan		Belichtungsdauer	Reaktionstemperatur
	Cyclohexan g	Cyclooctan g	g	Gew.-%	Min.	
1	21,0	21,0	119,3	73,9	30	13-14°
2	10,5	31,5	120,4	74,1	60	14-15°
3	32,0	32,0	84,0	56,8	30	14-15°
4	42,0	42,0	62,0	42,5	60	12-13°
5	42,0	42,0	63,4	43,0	60	14-15°
6	54,0	54,0	27,6	20,0	60	14-15°

b) Ergebnisse

Vers. Nr.	Peakverhältnis Einzelwerte	Mittel	Molverh. $\frac{C_8\text{-cyanid}}{C_6\text{-cyanid}}$	Relative Reaktivität R_{rel} (Mittel)
1	1,07 1,04 1,03	1,05	1,00 : 1,00	1,00
2	3,14 3,13 3,12 3,10	3,12	2,88 : 1,00	1,00
3	1,16 1,14 1,19	1,16	1,10 : 1,00	1,10
4	1,37 1,32 1,39	1,36	1,28 : 1,00	1,28
5	1,41 1,42 1,44	1,42	1,32 : 1,00	1,32
6	2,18 2,21 2,25	2,21	2,04 : 1,00	2,04

B. Photocyanierung gesättigter aliphatischer und cyclischer Äther

I. Apparatives

Als Reaktionsgefäss zur Untersuchung der Einwirkung von Chlorcyan auf gesättigte Äther verwendet man ein unten flach abgeschmolzenes zylindrisches Gefäss, das mit einem Gaseinleitungsrohr zur Feinverteilung des eingeleiteten Gases und einem seitlich angeschmolzenen Gasauslass versehen ist. Auf den Gasauslass setzt man einen Intensivrückflusskühler mit Calciumchlorid-Rohr, der mit Methanol von -30° aus einem Kryostaten mit Umlaufpumpe gespeist wird. Die Gasfritte ist so eingeschmolzen, dass sie dicht über einem sich drehenden Magnetrührer am Boden des Gefässes befindet und der Gasstrom nach unten eingeführt wird. Zur Probenahme ist auf halber Höhe des etwa 150 ml fassenden Reaktionsgefasses (bei eingesetzter Tauchlampe) ein seitlicher Hahn angeschmolzen. Dicht über der Glasfritte befindet sich ein Thermometerfinger zur Messung der Temperatur des Reaktionsgemisches. Zur Belichtung des Reaktionsgemisches verwendet man bei allen Versuchen eine Quecksilberhochdruckdampflampe vom Typ S 81 der Quarzlampengesellschaft mbH Hanau mit einem wassergespeisten doppelwandigen Quarzkühler, die mittels eines dicht sitzenden Gummistopfens in das Reaktionsgefäss eingesetzt wird.

II. Bestimmung des Chlorcyangehaltes der Reaktionslösung und des entwickelten Chlorwasserstoffs

Zur Ermittlung des Chlorcyangehaltes der fertig belichteten Reaktionslösung lässt man durch den seitlichen Hahn einen aliquoten Teil der Reaktionslösung in vorgelegte ausreichende Menge an 1n Natronlauge in einem Schlifferlenmeyer fliessen und bestimmt das Chlorcyan in der bereits im theoretischen Teil (Abschnitt B.II.b) beschriebenen Weise.

Die druch den Stickstoffstrom während der Belichtung mitgerissene und im Rückflusskühler festgefrorene Menge an Chlorcyan wird als Blindwert berücksichtigt.
Der durch die Umsetzung des Chlorcyans entstandene Chlorwasserstoff wird durch das in Suspension gehaltene Natriumhydrogencarbonat sofort als Natriumchlorid gebunden. Nach erfolgter Belichtung filtriert man daher die Festprodukte ab und löst sie in einem 1 Liter Kolben mit Wasser auf und bestimmt in einem aliquoten Teil der Lösung das Chlorid nach Volhards Methode.

III. Gaschromatographische Untersuchung der Isomerengemische

Die gaschromatographische Untersuchung der Isomerengemische nimmt man in einem Beckmann-Gaschromatographen Modell GC 2 vor. Zur Auftrennung der Isomerengemische verwendet man am besten eine 5 m lange Kolonne mit einer Füllung von 2,4-Bis-(α-methyl-benzyl)-anisol auf Celite als Trägermaterial. Die im einzelnen verwendeten Untersuchungsbedingungen findet man bei den betreffenden Äthern.
Das Verhältnis der gefundenen Peakflächen wird gleich dem Gewichtsverhältnis der zugehörigen Isomeren gesetzt. Die Zuordnung der Isomeren zu den Peaks wird entweder entsprechend ihrer Siedepunktsfolge vorgenommen oder aber bei Vorhandensein der entsprechenden Vergleichspräparate durch gaschromatographischen Vergleich.

IV. Durchführung der Photocyanierung

1. Tetrahydrofuran

In dem voranstehend beschriebenen Reaktionsgefäss suspendiert man 18 g fein gepulvertes und getrocknetes Natriumhydrogencarbonat in 84,4 g = 1,1 Mol absolutem Tetrahydrofuran und gast unter Rühren und gleichzeitiger Kühlung 50,7 g = 0,83 Mol

Chlorcyan ein. Dann belichtet man mit einer Tauchlampe vom Typ S 81 zwei Stunden lang bei einer Temperatur des Reaktionsgemisches von 15-20°. Während dieser Zeit leitet man zur guten Durchmischung einen schwachen Stickstoffstrom durch das Reaktionsgemisch und rührt ausserdem mit einem Magnetrührer.

Zur Aufarbeitung überführt man das Reaktionsgemisch in einen Zeihalskolben und destilliert zunächst über einen wassergekühlten Rückflusskühler und gleichzeitigem Durchleiten eines Stickstoffstromes das nicht umgesetzte Chlorcyan ab.
Dabei wird die Temperatur des Reaktionsgemisches ganz allmählich erhöht, um ein Überschäumen durch plötzlich entweichende grosse Mengen an Chlorcyan zu vermeiden, bis man schliesslich bei Siedetemperatur die letzten Reste an Chlorcyan austreibt. Danach sammelt man die Festprodukte auf einem Papierfilter, wäscht sie mit etwas Tetrahydrofuran nach und trocknet das Filtrat mit Natriumsulfat. Dann destilliert man überschüssiges Tetrahydrofuran ab. Durch Destillation unter vermindertem Druck erhält man 11,0 g eines Gemisches von isomeren Tetrahydrofurancarbonsäurenitrilen vom Siedebereich 68-71° / 12 Torr.
Zur prozentualen Ausbeutebestimmung ermittelt man vor der Aufarbeitung den Gehalt an nicht verbrauchtem Chlorcyan in einer Probe der Raktionslösung und zieht diese Menge Chlorcyan einschliesslich einem Blindverbrauch vom anfänglich vorhandenen Chlorcyan. Unter Zugrundelegung dieser Berechnungsweise ergibt sich ein Verbrauch von 8,7 g Chlorcyan, sodass die Ausbeute an Tetrahydrofurancarbonsäurenitrilen 92 % der Theorie, bezogen auf das umgesetzte Chlorcyan, betragt. Pro 0,11 Mol an erhaltenem Äthernitril werden 0,12 Mol Chlorwasserstoff gefunden durch Volhard-Titration.
Das Isomerengemisch ist eine farblose Flüssigkeit von schwachem, alkoholähnlichem Geruch.

C_5H_7NO (97,0) Ber. 61,85 % C 7,22 % H 14,43 % N
Gef. 61,78 % C 7,25 % H 14,65 % N
Mol.-Gew. 97 (in Benzol
Einwaage: 4,882 mg 11,050 mg CO_2 3,160 mg H_2O
Einwaage: 3,217 mg 0,445 ccm N_2 27° 707 Torr

Die gaschromatographische Untersuchung des Isomerengemisches ergibt zwei Peaks von denen der erste dem Tetrahydrofuran-α-carbonsäurenitril zugeordnet wird und der zweite dem Tetrahydrofuran-β-carbonsaurenitril. Das Flachenverhältnis der zwei Peaks ist 90,7 : 9,2, man erhält es durch Ausscheiden der Peaks und Feinwägung.
Zum Beweis des Vorliegens von Tetrahydrofuran -α-carbonsäurenitril in dem Isomerengemisch stellt man ein Vergleichspräparat auf anderem Wege her. Dazu verwendet man den von C.L.Wilson [68] beschrittenen Weg der Abspaltung von Ammoniak aus Tetrahydrofuran-α-carbonsaurem Ammonium und nachfolgender Abspaltung von Wasser aus dem Carbonamid mit Natriumphosphat, wobei man eine geringe Menge an Tetrahydrofuran-α-carbonsäurenitril (Kp: 71-73° / 10 Torr nach Angaben des Autors) erhält neben grösseren Mengen an Nebenprodukten. Durch gaschromatographische Vergleichsuntersuchung zeigt die so erhaltene Verbindung die gleiche Retentionszeit wie die dem ersten Peak des Isomerengemisches zugeordnete Verbindung.

2. 1,4-Dioxan

Ebenso wie im vorhergehenden Beispiel belichtet man ein Gemisch von 85,7 g 1,4-Dioxan (spektralrein) und 73,9 g Chlorcyan bei Gegenwart von 21 g Natriumhydrogencarbonat. Nach einstündiger Belichtung bei 15-20° filtriert man die Festprodukte ab und arbeitet das Reaktionsgemisch destillativ auf. Durch Destillation unter vermindertem Druck erhält man 15,7 g = 0,139 Mol 1,4-Dioxancarbonsäurenitril vom Siedepunkt: 87-88° / 1o Torr und n_D^{2o} : 1,4456. Unter Berücksichtigung eines Verbrauches von 8,8 g Chlorcyan betragt die Ausbeute, bezogen auf das umgesetzte Chlorcyan, 96 % der Theorie. Die Menge an gebildetem Chlorwasserstoff beträgt nach titrimetrischer Bestimmung des gebildeten Natriumchlorids 0,145 Mol.

$C_5H_7NO_2$ (113,0) Ber. 53,09 % C 6,19 % H 12,38 % N
Gef. 52,63 % C 6,39 % H 12,84 % N

Einwaage: 4,730 mg 9,120 mg CO_2 2,700 mg H_2O
Einwaage: 3,500 mg 0,384 ccm N_2 28° 723 Torr

1,4-Dioxan-carbonsäure durch Verseifung des Nitrils:
Eine Lösung von 5,0 g Natriumhydroxyd in 45 ml destilliertem Wasser gibt man zu 6,5 g = 0,057 Mol des durch Photocyanierung dargestellten 1,4-Dioxan-carbonsaurenitrils. Dieses Gemisch erwärmt man 4 Stunden lang unter Rückfluss, bis die Ammoniakentwicklung nachlasst. Nach dem Erkalten säuert man mit 6n Schwefelsäure an und schüttelt etwa 5mal mit je 30 ml Diäthyläther aus. Man trocknet die ätherische Lösung mit Natriumsulfat und zieht den Äther ab. Dabei hinterbleiben 4,1 g an 1,4-Dioxancarbonsäure die sich durch Titration mit 0,1n Natronlauge als 95,5 %ig erweist.
Nach Umkristallisieren aus Tetrachlormethan und Trocknen in einer Trockenpistole bei 50° über Phosphorpentoxyd zeigt die farblose Carbonsäure einen Schmelzpunkt von 80° (nach Literatur: 83,5-85°). Das durch Anlagerung von Chlorwasserstoff an 1,4-Dioxan erhaltene Monochlor-1,4-dioxan wird mit Silbercyanid in das 1,4-Dioxanylcyanid überführt und analog mit 2n Natronlauge verseift [66]. Ein Mischschmelzpunkt der Carbonsauren gibt keine Schmelzpunktsdepression.

3. Tetrahydropyran

Man belichtet ebenso wie beim Tetrahydrofuran ein flüssiges Gemisch aus 57,0 g Chlorcyan und 86,0 g Tetrahydropyran bei Gegenwart von 18 g suspendiertem Natriumhydrogencarbonat. Nach einstündiger Belichtung erhält man durch Vakuumdestillation 6,9 g = 0,062 Mol an isomeren x-Cyano-tetrahydropyranen vom Siedebereich: 76-92° / 12 Torr. Der Verbrauch an Chlorcyan betragt 4,0 g woraus sich eine Ausbeute von 95 % der Theorie bezogen auf das umgesetzte Chlorcyan errechnet.

Die Menge des entwickelten Chlorwasserstoffs ergibt sich zu 0,07 Mol.

C_6H_9NO (111,0) Ber. 64,86 % C 8,10 % H 12,61 % N
Gef. 64,63 % C 8,14 % H 12,57 % N
Einwaage: 4,852 mg 11,485 mg CO_2 3,530 mg H_2O
Einwaage: 2,696 mg 0,314 ccm N_2 28° 723 Torr
Mol.-Gew. 112 (aus Benzol)

Eine gaschromatographische Untersuchung des Isomerengemisches ergibt 3 Peaks von folgendem Flachenverhältnis:

84,4 : 10,1 : 5,1

Die Auftrennung in 3 Komponenten lässt sich unter folgenden Versuchsbedingungen erreichen:

Probemenge: 5 µl; Temperatur: 160°; Druck 12 psi; Empfindlichtkeit: 2; Detektorstrom 250 mA.

Durch Anlagerung von Chlorwasserstoff an Dihydropyran erhält man das 2-Chlor-tetrahydropyran und durch anschliessendes Kochen mit Silbercyanid bekommt man daraus das 2-Cyano-tetrahydropyran (Siedepunkt [66] nach Literatur: 90-92°/18 Torr).
Durch gaschromatographischen Vergleich zeigt sich, dass der erste Peak der 1-substituierten Cyanoverbindung entspricht.
Die Zuordnung der zwei folgenden Peaks wird aufgrund der erwarteten Reihenfolge der Siedepunkte für das 2-Cyano-tetrahydropyran (noch nicht beschrieben in der Literatur) und das 3-Cyano-tetrahydropyran (Siedepunkt [82] nach Literatur: 82-83° / 10 Torr) vorgenommen.
Man kann auch eine selektive Verseifung des in dem Isomerengemisch vorhandenen 1-Cyano-tetrahydropyrans vornehmen, wenn man unter milden alkalischen Bedingungen arbeitet.
Darstellung von Tetrahydropyran-carbonsaure:
12,2 g des aus der Photocyanierung erhaltenen Gemisches von isomeren x-Cyano-tetrahydropyranen kocht man zusammen mit 100ml 2n Natronlauge 5 Stunden lang. Nach dem Abkuhlen säuert man mit

6n Schwefelsäure an und athert mehrmals aus. Die vereinigten ätherischen Auszüge vereinigt man und trocknet mit Natriumsulfat. Nach dem Abziehen des Äthers hinterbleibt ein ölartiger Rückstand. Dieser wird im Ölpumpenvakuum fraktioniert wobei man 5,0 g an Tetrahydropyran-α-carbonsäure erhält vom Siedepunkt: 81° / 0,2 Torr und n_D^{20} : 1,4663. Die Carbonsäure stellt ein viskoses Öl dar von fettsäureähnlichem, ranzigem Geruch. Durch Titration mit 0,1 n Natronlauge ergibt sich ein Reinheitsgrad von 99,8 %. Die durch Verseifung von reinem α-Cyanotetrahydropyran erhaltene Carbonsäure erweist sich aufgrund der Eigenschaften als identisch mit vorliegender.(Siedepunkt [66]) nach Literatur: 144-147° / 24 Torr).

4. Diäthyläther

In analoger Weise wie beim Tetrahydrofuran werden 74,0 g Diäthyläther und 50,0 g Chlorcyan bei Gegenwart von 18 g Natriumhydrogencarbonat belichtet. Nach einstündiger Belichtung erhält man durch Destillation bei Normaldruck 10,9 g = 0,11 Mol α-Äthoxy-propionsäurenitril vom Siedepunkt: 129-131° (n_D^{20} : 1,3986), das entspricht bei einem Verbrauch an Chlorcyan von 7,1 g einer Ausbeute von 95 % der Theorie bezogen auf das umgesetzte Chlorcyan. Die gebiltete Menge an Chlorwasserstoff beträgt 0,12 Mol.

C_5H_9NO (99,0) Ber. 60,60 % C 9,09 % H 14,13 % N
Gef. 6o,11 % C 9,30 % H 13,72 % N
Mol.-Gew. 98 (aus Benzol)
Einwaage: 3,586 mg 7,900 mg CO_2 2,980 mg H_2O
Einwaage: 2,535 mg 0,321 ccm N_2 28° 726 Torr

Zur Identifizierung des Äthernitrils werden 2 g mit der berechneten Menge an 30 %igem Wasserstoffperoxyd versetzt, mit etwa der gleichen Menge Wasser verdünnt und eine zur vollständigen Lösung notwendige Menge an Aceton zugegeben. Nach Zugabe weniger Tropfen 6n Natronlauge tritt unter Selbsterwärmung

Sauerstoffentwicklung ein. Nach einstündigem Stehen neutralisiert man mit wenigen Tropfen 2n Schwefelsäure. Man dampft dann im Vakuum weitgehend ein und nimmt den ausgeschiedenen Kristallbrei in Äther auf, trocknet mit Natriumsulfat und zieht den Äther ab. Das zurückbleibende Öl kristallisiert beim Reiben zu einem farblosen kristallinen Produkt, welches nach dem Trocknen im Vakuum bei 61-63° schmilzt [83].
Das so erhaltene α-Äthoxypropionsäureamid zeigt mit einem Produkt, dass durch Umsetzung von α-Chlor-diäthyläther mit Silbercyanid und partieller Verseifung zum Carbonamid erhalten wird keine Schmelzpunktsdepression. Auch durch gaschromatographischen Vergleich der Retentionszeiten der nach verschiedenen Wegen erhaltenen Nitrile zeigt deren Identität.

5. 1,2-Dimethoxy-äthan

Ebenso wie beim Tetrahydrofuran wird ein Gemisch aus 90 g 1,2-Dimethoxy-äthan und 47,1 g Chlorcyan umgesetzt. Nach zweistündiger Belichtung wird das Reaktionsgemisch destillativ aufgearbeitet. Dabei erhält man unter vermindertem Druck 10,0 g = 0,087 Mol eines Gemisches von 1,2-Dimethoxy-äthan-carbonsäurenitrilen vom Siedebereich: 68-78° / 11 Torr. Unter Berücksichtigung eines Verbrauchs an Chlorcyan von 5,8 g beträgt die Ausbeute 91 % der Theorie bezogen auf das umgesetzte Chlorcyan. Die Menge des entwickelten Chlorwasserstoffs wird zu 0,10 Mol gefunden.

$C_5H_9NO_2$ (115,0) Ber. 52,2 % C 7,83 % H 12,18 % N
Gef. 51,93 % C 7,64 % H 11,98 % N
Mol.-Gew. 114,5 (aus Benzol)
Einwaage: 4,735 mg 9,010 mg CO_2 3,230 mg H_2O
Einwaage: 3,382 mg 0,374 mg N_2 28° 726 Torr

Eine gaschromatographische Auftrennung des Isomerengemisches erzielt man unter folgenden Bedingungen:
Probemenge: 5 µl; Temperatur: 160°; Druck: 20 psi; Empfindlichkeit: 2; Detektorstrom: 250 mA.

Das Gaschromatogramm zeigt das Vorliegen von zwei Peaks, deren Flächenverhältnis 53,1 : 46,9 beträgt. Die Zuordnung der zwei möglichen Isomeren zu den Peaks erfolgt entsprechend der erlaubten Annahme, dass das primäre Äthernitril einen höheren Siedepunkt hat als das sekundäre und die Auftrennung gemäss der Reihenfolge der Siedepunkte erfolgt.
Auch eine präparative Auftrennung der zwei isomeren Nitrile durch Drehbanddestillation ist möglich, wobei man folgende Fraktionen erhält:

1. 1,2-Dimethoxypropionitril Kp: 67°/12 Torr n_D^{20} : 1,4080

2. 1-Methoxy-2-hydroxy-acetonitriloäthan Kp: 84°/12 Torr n_D^{20} : 1,4150

Das Gewicht der 1. Fraktion ist in Übereinstimmung mit der gaschromatographischen Untersuchung vergleichbar mit dem der 2. Fraktion.
Beide Verbindungen sind leichtbewegliche, farblose Flüssigkeiten, die Glas sehr schlecht benetzen.

C. Allgemeine Hinweise

Die Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert. Die Schmelzpunkte wurden in einem mit Siliconöl gefüllten Schmelzpunktsapparat nach Dr.Tottoli (Flawil/Schweiz) bestimmt, die Brechungsindeces im Abbéschen Refraktometer mit Thermostat bei 20°. Die Mikro-Elementaranalysen wurden von Dr.A.Schöller,Kronach/Obfrk. ausgeführt.
Gaschromatographische Untersuchungen wurden in einem Beckmann-Gaschromatographen Modell GC 2 vorgenommen.
Die IR-Spektren flüssiger Substanzen wurden in kapillarer Schicht mit einem Perkin-Elmer, Modell 21, gemessen.
Die UV-Spektren wurden in einem selbstschreibenden Spektralphotometer von Beckmann, Modell DK 2, in spektralreinem Cyclohexan gemessen.

Literaturzusammenfassung

1) Eugen Müller u.H.Metzger, Über Nitrosoverbindungen I. Mitteil.: Chem.Ber. 87, 1282 (1954).
2) C.F.Reed u.C.L.Horn, A.P. 2o46o9o (1936).
3) M.S.Kharasch u. K.Eberly, J.Amer.Chem.Soc. 63, 625 (1941).
4) J.L.Speier, J.Amer.Chem.Soc. 73, 826 (1952).
5) R.G.R.Bacon u.R.G.Guy, J.chem.Soc. (London) 1961, 2428,2436
6) Zusammenfassung: Eugen Müller, H.Metzger, Dr.Fries, U.Heuschkel, K.Witte, E.Waidelich, G.Schmid, Angew.Chem. 71, 229-236 (1959).
7) G.A.Russell, J.Amer.chem.Soc. 8o, 4997 (1958)
8) K.Witte, Dissertation, Tübingen 1961.
Eugen Müller u.G.Schmid, unveröffentlicht.
8a) F.Asinger, Chemie und Technologie der Paraffinkohlenwasserstoffe, S.157, Akademie-Verlag, Berlin 1956.
9) N.N.Semjonow, Einige Probleme der Chemischen Kinetik und Reaktionsfähigkeit, S 286, Akademie-Verlag, Berlin 1961.
1o) Vgl. V. Prelog in A.R.Todd, Perspectives in Organic Chemistry Interscience Publishers, New-York-London 1956, S.96; H.C. Brown, Bull.Soc.chim.France 1956,981.
11) Houben-Weyl, Metoden der org.Chemie, 4.Aufl.Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1953, Bd.II., S 533.
12) H.C.Brown, R.S.Fletcher u. K.B.Johannesen, J.Amer.Chem.Soc. 73, 212 (1951).
13) R.Graf, Liebigs Ann.Chem. 578, 79,82 (1952).
14) R.Heck u.V.Prelog, Helv.chim.Acta 38, 1541 (1955).
V.Prelog,u.M.Kobelt, Helv.chim.Acta 32, 1187 (1949).
L.Ruzicka, M.Kobelt, O.Häfliger u.V.Prelog, Helv.chim. Acta 32, 544 (1949).
V.Prelog u.O.Häfliger, Helv.chim.Acta 32, 2o88 (1949).
S.Kaarsemaker u.J.Coops, Recueil Trav.chim.Pays-Bas 71, 261, (1952).
J.Coops, H.van Kamp, W.A.Lambregts, B.J.Visser u.H.Dekker Recueil Trav.chim.Pays-Bas 79, 1226 (196o).

15) G.Wilke, J.Polymer.Science 38, 45 (1959).
G.Wilke u.H.Müller, DAS 1 043 329=St. 12 18o/12o (31.1.57/13.11.58).
Studiengesellschaft Kohle, G. Wilke, DAS 1o5o333=St 1o88/12c (23.2.56/12.2.59).
Studiengesellschaft Kohle, G.Wilke, DAS 1 o56 123=St.12471/12o (17.4.57/3o.4.59).
Studiengesellschaft Kohle, K.Schneider u.H.Schnell, DAS 1 o86 226 = F 27 911/12o (1o.3.59/4.8.6o).
16) H.B.Hass, E.T.Mc Bee u.P.Weber, Ind.Engng.Chem.27, 1192 (1935); 28, 333 (1936); H.B.Hass, E.B.Mc Bee u.L.F.Hatsch, Ind.Engn,Chem.29, 1337 (1937).Vgl.F.Asinger, Angew.Chem. 57 14o (1944).
17) W.G.Leighton u.G.S.Forbes, J.Amer.chem.Soc 52, 3139 (193o). S.a.G.S.Forbes u.L.J.Heidt, J.Amer.chem.Soc.56, 2363 (1934).
18) J.H.Knox u.R.L.Nelson, Trans. Faraday Soc. 55, 937 (1959)
19) H.Kienitz in Houben Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, S. 577, Bd. 3/I, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1955.
2o) R.M.Badger u.Sho-chow Woo, J.Amer.chem.Soc.53, 2572 (1931).
21) entfällt
22) W.Fuchs, K.H.Andres, J.Plenz u.O.Veiser, Chemie Ing.Techn. 29, 768 (1957).
23) R.Graf, Liebigs Ann.Chem. 578, 79, 82 (1952).
24) Eugen Müller, Neuere Anschauungen der org.Chemie, 2.Auflage S. 166-167, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1957.
25) J.Y.Beach u.A.Turkevich, J.Amer.chem.Soc. 61, 299 (1939).
26) E.Rousseau, C.R.hebd.Séances Acad.Sci.184, 683 (1927). A.Andant u.E.Rousseau, Science (New York), 62, 422 (1925).
27) F.Asinger, Chemie und Technologie der Paraffinkohlenwasserstoffe, S 668, Akademie-Verlag, Berlin 1956.
28) W.E.Vaughan u.F.F.Rust, J.org.Chemistry, 7, 472 (1942).
29) H.A.Staab, Einführung in die theoretische organische Chemie, S. 311, Verlag Chemie, Weinheim 1959.
3o) Bamford u.Norrish, Nature (London) 138, 1o16 (1936); Nature (London) 14o, 195 (1937); Trans.Faraday Soc. 32, 1522 (1937); J.chem.Soc. (London) 1938, 1531, 1544.

31) W.Fuchs, K.H.Andres, J.Plenz u.O.Veiser, Chemie-Ing-Techn. 29, 768 (1957).
32) Olin Matheson Chem.Corp. A.P. 2 719 116 (1955).
33) Ley u.Arends, Z.physik.Chem. B 17, 177 (1932).
34) Terenin, Acta Physicochim U.R.S.S. 3, 181 (1935).
35) M.Burton, J.Amer.chem.Soc. 58, 1645 (1936).
36) A.B. Van Cleve u.H.E. Milton, Canad. J.Research 25 B, 43o(1947).
37) s. hierzu F.Asinger,Chemie und Technologie der Paraffinkohlenwasserstoffe, S. 645, Akademie-Verlag, Berlin 1956.
38) L.Farkas u.O.H.Wansbrough-Jones, Z.physik.Chem.18 Abt.B,141 (1932).
39) K.F.Bonhoeffer u.D.H.Hill, Z.physik.Chem. B 2, 449 (1929).
4o) G.A.Russell, J.Amer.chem.Soc. 8o, 4997 (1958).
41) K.Witte, Dissertation, Tübingen 1961.
42) Eugen Müller u.G.Schmid, unveröffentlicht.
43) J.H.T.Brook u.R.W.Glazebrook, Trans.Faraday Soc. 56, lol4(196o).
44) R.H.Schuler u.G.A.Muccini, J.Amer.chem.Soc. 81, 4115 (1959).
45) Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, S.776, Bd.I/2, 4. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1959.
46) V.Prelog u.M.Kobelt, Helv.chim.Acta 32, 1187 (1949).
47) H.C.Brown, u.O.H.Wheeler, veröffentlicht in M.S.Newmann, Steric Effects in Organic Chemistry, S 238, John Wiley & Sons Inc., London-New York 1956.
48) M. Karplus u.G.K.Fraenkel, Journal of Chemical Physics 35, Nr. 4, 1312 (1961).
49) T.Cole, H.O.Pritchard, N.R.Davidson u.H.M.Mc Connel, Molecular Physics 1, 4o6 (1958).
5o) J.E.Kilpatrick, K.S.Pitzer u.R.Spitzer, J.Amer.chem.Soc. 69, 2483 (1947); K.S.Pitzer u.W.E.Donath, J.Amer.chem.Soc. 81, 3213 (1959).
51) H.C.Brown, R.S.Fletcher u.R.B.Jhannesen, J.Amer.chem.Soc.73, 212 (1951).
52) Übersicht: H.H.Lau, Angew.Chem. 73, 423 (1962).
53) N.L.Allinger, J.Amer.chem.Soc. 81, 5727 (1959).
54) H.Ch.Mez, unveröffentlich in J.D.Dunitz u.V.Prelog, Angew.Chem. 72 896 (196o).
55) R.F.Bryan u.J.D.Dunitz, Helv.chim.Acta 43, 1 (196o).

56) J.D.Dunitz u.H.M.Shearer, helv. chim.Acta 43, 18 (1960).
57) H.C.Brown, M.S.Kharasch u.T.H.Chao, J.Amer.chem.Soc. 62 3435 (1940). S.a.Eugen Müller, Ang.Chem. 64, 233 (1952).
58) M.S.Kharasch, F.Englemann u.W.H.Urry, J.Amer.chem.Soc. 65, 2428 (1943).
59) P.D.Bartlett u.F.D.Greene, J.Amer.chem.Soc. 76, 1088 (1954).
60) P.D.Bartlett, M.J.Ryan u.S.G.Cohen, J.Amer.chem.Soc. 64, 2649 (1942).
61) L.Horner, B.Anders u. O.Basedow, Liebigs Ann.Chem. 635, 46 (1960).
62) Ch.Mauguin u.L.I.Simon, C.R.hebd.Seances Acad.Sci. 169 383 (1919).
63) Colson, Bull.Soc.chim.France (3) 13, 232; Ann.Chimie (7) 12, 234 (1892).
64) J.v.Braun u.Mitarbb.Chem.Ber. 33, 1438 (1900); Chem.Ber. 40, 3914 (1907); Chem.Ber. 41, 2152 (1908); Chem.Ber. 42, 2219 (1909); Chem.Ber.44, 2252 (1911); Chem.Ber.51, 281 (191
65) J.v.Braun u.A.Trümpler, Chem.Ber.43, 545 (1910).
66) B.A.Nelson u.Mitarbb., J.org.Chemistry 21, 798 (1956).
67) W.Reppe u. Mitarbb., Liebigs Ann.Chem. 596, 113 (1955).
68) C.L.Wilson, J.chem.Soc. (London) 1945 I, 58.
69) L.J.Bellamy, Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution, S. 209, Dr.Dietrich Steinkopff, Darmstadt 1955.
70) K.Pfordte, Liebigs Ann.Chem. 625, 30 (1959).
71) N.I.Sax, Handbook of dangerous materials, S. 119, Reinhold Publishing Corp. New York 1951.
72) Lieferfirma: Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler Frankfurt/Main.
73) Eugen Müller, Dorla Fries und Horst Metzger, Chem.Ber.90, 1197 (1957).
74) Physikalische Eigenschaften von Cyclohexylcyanid:
R.Graf, Liebigs Ann.Chem. 578, 82 (1952), Kp: 65°/ 10 Torr.
S.M.Mc Elvain u.R.E.Stern, J.Amer.chem.Soc. 77, 4571 (1955), Kp: 69°/12 Torr n_D^{25}:1,4493.
R.Paul u.Tchelitcheff, Bull.Soc.chim.France 16, 470 (1949) Kp: 75-76°/Torr n_D^{20}:1,4515.

L.Bauer u.J.Cymerman, J.chem.Soc (London) 1950, 1826, Kp: 72-73°/16 Torr n_D^{20}:1,4543.
Grignard u.Mitarbb.Ann.Chimie 12, 368 (1919) , Kp: 75-77°/16 Torr n_D^{25}:1,453.

75) Houben-Weyl, Methoden d. org.Chemie, 4.Aufl., Bd.8, S.663, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1952.

76) O.Aschan, Liebigs Ann.Chem. 271, 264 (1892).

77) Wislicenus u. Gärtner, Liebigs Ann.Chem. 275, 335.
A.W.Reitz u.R.Skrabal, Wiener Monatshefte 70, 404 (1937), Kp: 54,2°/10 Torr bzw. Kp: 171,3-172,1°/760 Torr $n_D^{18,5}$:1,4428.

78) Zelinsky, Chem.Ber. 41, 2628.

79) L.Ruzicka, u.W.Brugger, Helv. chim.Acta IX, 399 (1926), Schmelzpunkt: 191-191,5°.

80) H.Metzger u. Eugen Müller, Chem.Ber. 90, 1184 (1955).

81) G.Brauer, Handbuch der präp.anorg.Chemie, S. 503, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1954.

82) H.R.Henze u.R.L.Mc Kee, J.Amer.chem.Soc. 64, 1673 (1942).

83) Colson, Ann.Chimie (7) 12, 235, Schmelzp. : 64°.
Wurtz, Ann.Chimie (3) 59, 174, Schmelzp. : 62-63°.
Gauthier, Ann.Chimie (8), 16, 314, Schmelzp. : 63°.

L e b e n s l a u f

Am 3. Januar 1935 wurde ich, Hans H u b e r, als Sohn des Kaufmanns Kornelius Huber und seiner Ehefrau Sophie, geb. Marksteiner, in Babenhausen/Bay. als drittes von vier Kindern geboren.

Von 1941 - 1945 besuchte ich die Volksschule in Babenhausen und danach die Oberrealschule der christlichen Schulbrüder in Illertissen/Bay.. Im Frühjahr 1950 bestand ich dort die mittlere Reifeprüfung. Anschliessend besuchte ich das Technikum für Chemie und Physik von Dr. Grübler, Isny/Allg.. Nach Verlauf von 2 Jahren konnte ich dann im Sommer 1952 das Staatsexamen für Chemotechniker erfolgreich ablegen. Vom Herbst 1952 bis zum Frühjahr 1953 war ich im Laboratorium der Portlandzementfabrik Blaubeuren, Gebr. Spohn AG. Heidelberg, vorübergehend tätig.

Nach einem einjährigen Vorkurs am Leibniz-Kolleg der Universität Tübingen erhielt ich im Sommersemester 1954 die Zulassung zum Studium der Chemie an der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen. Hier legte ich im Juli 1956 die Diplomchemiker-Vorprüfung ab und danach im Mai 1959 das mündliche Diplomchemiker-Hauptexamen. Seither war ich an der Abfassung meiner Diplom- und Promotionsarbeit tätig, wozu ab Anfang dieses Jahres meine Tätigkeit als Hochschulassistent hinzutrat.

Im Februar 1960 ging ich mit Doris, geb. Haug, die Ehe ein.

Meine Fachausbildung verdanke ich den akademischen Lehrern: Herrn Professor Dr. G.Wittig, W.Rüdorff, G.Kortüm, W.Kossel, G.Möllenstedt, K.Brodersen, H.Hellmann und Eugen Müller, sowie Prof.Dr.J.Griesmeier und Prof.Dr. E. Arndt.